

**BEST AVAILABLE COPY**

T 2/9/1

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012065912 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-482823/199842

Related WPI Acc No: 2002-692978

XRAM Acc No: C98-146112

XRPX Acc No: N98-376672

**Process for printed substrate electron-emitting element e.g. for image forming apparatus - produces printed substrate and applies droplets of liquid containing material for desired component to be formed on substrate to surface of substrate to form component on substrate**

Patent Assignee: CANON KK (CANO ); HASEGAWA M (HASE-I); MIYAMOTO M

(MIYA-I); SANDO K (SAND-I); SHIGEOKA K (SHIG-I); TESHIMA T (TESH-I);

YAMANOE M (YAMA-I); YOSHIOKA T (YOSH-I)

Inventor: HASEGAWA M; MIYAMOTO M; SANDO K; SHIGEOKA K; TESHIMA T; YAMANOE M; YOSHIOKA T

Number of Countries: 028 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 865931	A1	19980923	EP 98302128	A	19980320	199842 B
JP 10326559	A	19981208	JP 9890621	A	19980320	199908
CN 1204850	A	19990113	CN 98108731	A	19980320	199921
KR 98080529	A	19981125	KR 989861	A	19980321	200005
US 20020015800	A1	20020207	US 9845688	A	19980323	200213
EP 865931	B1	20020904	EP 98302128	A	19980320	200266
			EP 200276379	A	19980320	
DE 69807554	E	20021010	DE 607554	A	19980320	200274
			EP 98302128	A	19980320	
KR 375279	B	20030421	KR 989861	A	19980321	200355
US 6613399	B2	20030902	US 9845688	A	19980323	200359

Priority Applications (No Type Date): JP 9890621 A 19980320; JP 9785546 A 19970321

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 865931 A1 E 49 B41M-001/34

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 10326559 A 29 H01J-009/02

CN 1204850 A H01J-009/02

KR 98080529 A H01J-009/02

US 20020015800 A1 B05D-003/00

EP 865931 B1 E B41M-001/34 Related to application EP 200276379

Related to patent EP 1225056

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

DE 69807554 E B41M-001/34 Based on patent EP 865931

KR 375279 B H01J-009/02 Previous Publ. patent KR 98080529

US 6613399 B2 B05D-003/04

Abstract (Basic): EP 865931 A

The process involves applying liquid droplets containing a desired component onto a substrate surface with the substrate having been previously surface-treated so that the contact angle of the droplets with the surface is from 20-50 deg. . Also claimed are processes as above for forming an electron-emitting element comprising an electroconductive thin film having an electron-emitting part between

electrodes in which the droplets contain the electroconductive material. An electron source having many electron-emitting elements as above is formed. An image-forming apparatus having an electron source is formed as above.

USE - For forming electron-emitting elements, electron sources and image-forming apparatus.

ADVANTAGE - High definition patterning is achieved without use of photolithographic etching and inexpensive image-forming apparatus having uniform luminance can be reproducibly made.

Dwg.3/23

Title Terms: PROCESS; PRINT; SUBSTRATE; ELEMENT; IMAGE; FORMING; APPARATUS;  
PRODUCE; PRINT; SUBSTRATE; APPLY; DROP; LIQUID; CONTAIN; MATERIAL;  
COMPONENT; FORMING; SUBSTRATE; SURFACE; SUBSTRATE; FORM; COMPONENT;  
SUBSTRATE

Derwent Class: L03; P42; P75; P81; U11; U14; V04; V05; X12

International Patent Class (Main): B05D-003/00; B05D-003/04; B41M-001/34;  
H01J-009/02

International Patent Class (Additional): B05D-003/06; B41J-002/01;  
B41M-003/00; B41M-005/00; B41M-007/00; G02B-005/20; G02F-001/13;  
H01J-001/30; H05K-003/10

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-H04E

Manual Codes (EPI/S-X): U11-D03B3; U14-H01A; U14-H04A2; U14-K01A1B;  
V05-L01A3; V05-L05D1; X12-D02A1

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-326559

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

P I

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

E

B 4 1 J 2/01

H 0 5 K 3/10

D

H 0 5 K 3/10

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の敬26 F D (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平10-90621

(22) 出願日 平成10年(1998)3月20日

(31) 優先権主張番号 特願平9-86546

(32) 優先日 平9(1997)3月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 宮本 雅彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 三浦 和宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 光利

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊東 哲也 (外2名)

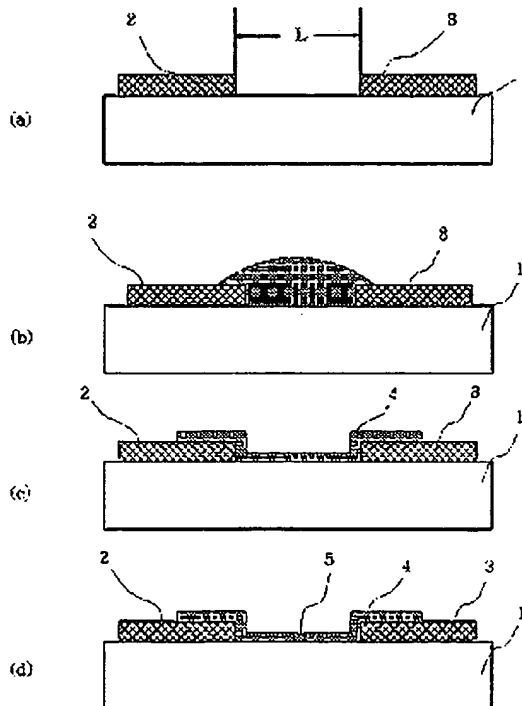
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント基板、電子放出素子、電子源、および画像形成装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低コストで高精細なパターンニングを行なう。

【解決手段】 基板面に所望の部材を形成するために、該部材の構成材料を含む液体の液滴を該基板面に付与する工程を有するプリント基板の製造方法において、前記液滴を該基板面に付与する工程に先立って、付与される該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板の表面処理を施す工程を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板面に所望の部材を形成するために、該部材の構成材料を含む液体の液滴を該基板面に付与する工程を有するプリント基板の製造方法において、前記液滴を該基板面に付与する工程に先立って、付与される該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板の表面処理を施す工程を有することを特徴とするプリント基板の製造方法。

【請求項2】 前記基板は、該基板とは異種材料よりなる部材が配置された基板であって、前記基板の表面処理を施す工程は、付与される該液滴の該基板面との接触角および該液滴の該異種材料よりなる部材との接触角がいずれも $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板面および異種材料よりなる部材面の表面処理を施す工程である請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項3】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面の洗浄工程を有する請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項4】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面に光を照射する工程を有する請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項5】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面および該異種材料よりなる部材表面を洗浄する工程を有する請求項2に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項6】 前記基板の表面処理を施す工程は、該基板表面を有機物質の存在下に曝露する工程を有する請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項7】 前記基板の表面処理を施す工程は、該基板表面および該異種材料からなる部材表面を有機物質の存在下に曝露する工程を有する請求項2に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項8】 前記液滴を該基板面に付与する工程は、該液滴を該基板面の複数箇所に付与する工程である請求項1または2に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項9】 前記液体の表面張力が、 $30 \text{ dyne/cm} \sim 50 \text{ dyne/cm}$ の範囲内にある請求項1または2に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項10】 前記液滴を該基板面に付与する工程は、該液滴をインクジェット方式により該基板面に付与する工程である請求項1または2に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項11】 前記インクジェット方式は、インクに熱的エネルギーを与えることによりインクを吐出させる方式である請求項10に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項12】 前記インクジェット方式は、インクに機械的エネルギーを与えることによりインクを吐出させる方式である請求項10に記載のプリント基板の製造方法。

【請求項13】 電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部が形成される導電性膜の形成工程が、一対の電極が配置された基板の該電極間に該導電性膜の構成材料を含む液体の液滴を付与する工程と、該液滴を付与する工程に先立って、該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板の表面処理を施す工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項14】 前記基板の表面処理を施す工程は、該液滴の該基板面との接触角および該液滴の該電極面との接触角がいずれも $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板面および該電極面の表面処理を施す工程である請求項13に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項15】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面に光を照射する工程を有する請求項13に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項16】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面を洗浄する工程を有する請求項13に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項17】 前記基板の表面処理を施す工程に先立って、該基板表面および該電極表面を洗浄する工程を有する請求項14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項18】 前記基板の表面処理を施す工程は、該基板表面を有機物質の存在下に曝露する工程を有する請求項13に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項19】 前記基板の表面処理を施す工程は、該基板表面および前記電極表面を有機物質の存在下に曝露する工程を有する請求項14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項20】 前記液体の表面張力が、 $30 \text{ dyne/cm} \sim 50 \text{ dyne/cm}$ の範囲内にある請求項13または14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項21】 前記液滴を該基板面に付与する工程は、該液滴をインクジェット方式により該基板面に付与する工程である請求項13または14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項22】 前記インクジェット方式は、インクに熱的エネルギーを与えることによりインクを吐出させる方式である請求項21に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項23】 前記インクジェット方式は、インクに機械的エネルギーを与えることによりインクを吐出させる方式である請求項21に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項24】 前記電子放出素子は、表面伝導型電子放出素子である請求項13～23のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項25】 電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の複数が基板上に配置されている電子源の製造方法において、前記電子放出素子の各々

を請求項13~24のいずれかの方法にて製造すること  
を特徴とする電子源の製造方法。

【請求項26】 電極間に、電子放出部を有する導電性  
膜を備える電子放出素子の複数が基板上に配置されてい  
る電子源と、該電子源からの電子の照射により画像を形  
成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法  
において、前記電子放出素子の各々を請求項13~24  
のいずれかの方法にて製造することを特徴とする画像形  
成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気・電子デバイ  
ス、とりわけ、画像表示装置などの電気・電子デバイ  
スの構成部材のパターニングがなされたプリント基板の製  
造方法に関する。また、かかる方法を用いた、電子放出  
素子、電子源、および、画像形成装置の製造方法に関す  
る。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子放出素子には大別して熱  
電子放出素子と冷陰極電子放出素子の2種類が知られて  
いる。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下、「F  
E型」という）、金属/絶縁膜/金属型（以下、「M  
IM型」という）や、表面伝導型電子放出素子等がある。

【0003】FE型電子放出素子の例としては、W、  
P. Dyke & W. W. Doran, "Field E  
mission", Advance in Elect  
ron Physics, 8, 89 (1956) あるいは  
C. A. Spindt, "Physical Prop  
erties of thin-film field  
emission cathodes with m  
olybdenum cones", J. Appl. P  
hys., 47, 5248 (1976) 等に関示され  
たものが知られている。

【0004】MIM型電子放出素子の例としては、C.  
A. Mead, "Operation of Tunn  
el-Emission Devices", J. Ap  
pl. Phys., 32, 646 (1961) 等に関示  
されたものが知られている。

【0005】表面伝導型電子放出素子の例としては、  
M. I. Elinson, Radio Eng. Elec  
tron Phys., 10, 1290 (1965) 等  
に関示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成  
された小面積の薄膜に膜面に平行に電流を流すことによ  
り電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表  
面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等によ  
るSnO<sub>2</sub> 薄膜を用いたもの、他、Au薄膜によるもの  
[G. Dittmer: Thin Solid Fil  
ms, 9, 317 (1972)]、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SnO<sub>2</sub>  
薄膜によるもの [M. Hartwell and

C. G. Fonstad: IEEE Trans. ED  
Conf., 519 (1975)] およびカーボン薄  
膜によるもの [荒木久 他: 真空, 第26巻, 第1号,  
22頁 (1983)] 等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的  
な例として前述のM. ハートウェルの素子構成を図23  
に模式的に示す。同図において1は基板である。4は導  
電性薄膜で、スパッタによりH型形状のパターンに形成  
された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォー  
ミングと呼ばれる通電処理により電子放出部5が形成され  
る。なお、図中の素子電極2, 3の間隔Lは、0.5~  
1mm, Wは、0.1mmに設定されている。

【0008】これらの表面伝導型電子放出素子において  
は、電子放出を行なう前に導電性薄膜4に予め通電フォー  
ミングと呼ばれる通電処理を施して電子放出部5を形  
成するのが一般的であった。すなわち、通電フォーミン  
グとは前記導電性薄膜4の両端に直流電圧あるいは非常  
にゆっくりとした昇電圧を印加通電し、導電性薄膜を局  
所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗  
な状態にした電子放出部5を形成することである。例え  
ば、導電性薄膜4の一部に亀裂が発生し、その亀裂付近  
から電子放出が行なわれる。前記通電フォーミング処理  
を施した表面伝導型電子放出素子は、上述の導電性薄膜  
4に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述  
の電子放出部5より電子を放出せしめるものである。

【0009】上述の表面伝導型電子放出素子は、構造が  
単純で製造も従来の半導体製造技術を利用可能なことか  
ら、この特徴を活かした荷電ビーム源や表示装置等の応  
用研究がなされている。

【0010】多数の表面伝導型電子放出素子を配列形成  
した例としては、後述する様に梯子型配置と呼ぶ並列に  
表面伝導型電子放出素子を配列し、個々の素子の両端を  
配線（共通配線とも呼ぶ）でそれぞれ結線した行を多数  
行配列した電子源が挙げられる（例えば、特開昭64-  
031332、特開平1-283749、特開平2-2  
57552等）。また、特に表示装置等の画像形成装置  
においては、近年、液晶を用いた平板型表示装置がCR  
Tに替わって普及してきたが、自発光型でないためバック  
ライトを持たなければならない等の問題点があり、自  
発光型の表示装置の開発が望まれてきた。自発光型表示  
装置としては、上述した表面伝導型電子放出素子を多数  
配置した電子源と、その電子源より放出された電子によ  
って可視光を発光せしめる蛍光体とを組み合わせた表示  
装置である画像形成装置が挙げられる。

【0011】表面伝導型電子放出素子の導電性薄膜の上  
記従来例による製造方法では、導電性薄膜を成膜した  
後、さらに半導体プロセスにおけるフォトリソグラフィ  
ー・エッチング法を用いてパターニングするものであ  
り、大面積に渡って素子を形成するには、大規模なフォ  
トリソグラフィー・エッチング設備が必要不可欠で、工

程数も多く、生産コストが高くなるといった欠点があった。

【0012】そこで、表面伝導型電子放出素子の製造方法において、大面積に有利な製造方法として、特開平8-171850号公報には、前記導電性薄膜の所望の形状にパターンニング工程において、フォトリソグラフィ・エッチング法を用いず、インクジェット法によって、基体上に、有機金属含有溶液の液滴を付与し、所望の形状の導電性薄膜を形成する製造方法が提案されている。さらに、同公報においては、有機金属含有溶液の基体への付与の工程に先立ち、撥水材の液体を基体に塗布することが、提案されている。

【0013】また、液晶表示装置に用いられるカラーフィルターを印刷法やインクジェット法を用いて製造することが行なわれている。特にインクジェット法を用いることは印刷法に比べ、より高精細な画素のパターンニングを行なえる可能性を有している。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基体上への高精細なパターンニングが可能なプリント基板の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】また、本発明は、良好な電子放出特性を有する電子放出素子を製造する方法を提供することを目的とする。

【0016】また、本発明は、複数の電子放出素子を備える電子源において、電子放出素子間の電子放出特性の均一性の向上した電子源を製造する方法を提供することを目的とする。

【0017】また、本発明は、高品位画像を形成し得る画像形成装置を製造する方法を提供することを目的とする。

【0018】また、本発明は、歩留まりの向上する電子源、画像形成装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明のプリント基板の製造方法は、基板面に所望の部材を形成するために、該部材の構成材料を含む液体の液滴を該基板面に付与する工程を有するプリント基板の製造方法において、前記液滴を該基板面に付与する工程に先立って、付与される該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板の表面処理を施す工程を有することを特徴とする。

【0020】また、本発明の電子放出素子の製造方法は、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部が形成される導電性膜の形成工程が、一対の電極が配置された基板の該電極間に該導電性膜の構成材料を含む液体の液滴を付与する工程と、該液滴を付与する工程に先立って、該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内と

なるように該基板の表面処理を施す工程を有することを特徴とする。

【0021】さらに、本発明の電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の複数が基板上に配置されている電子源、および、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の複数が基板上に配置されている電子源と、該電子源からの電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置は、それぞれ前記電子放出素子の各々を上記の方法にて製造することを特徴とする。

【0022】

【作用】基板面に所望の部材の構成材料を含む液体の液滴を付与する工程に先立って、付与される該液滴の該基板面との接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように該基板の表面処理を施すことにより、より高精細なパターンニングが可能になる。特に大面積に多数の電子放出素子を形成する際、フォトリソグラフィ・エッチング法を用いず、素子電極間の導電性薄膜の形成を成膜と同時にパターンニングを行なうことが可能であり、生産コスト低減につながる。さらに、均一性が高く良好な電気特性の電子放出素子が作成できる。

【0023】したがって、本発明の表面伝導型電子放出素子を用いた電子源基板および画像形成装置も同様にローコストでばらつきの少ない安定した画像形成装置が実現できる。

【0024】

【実施の形態】本発明は、電気・電子デバイスの構成部材を基板上にパターンニングする場合に、より高精細なパターンニングを可能とするものである。本発明におけるプリント基板とは、上述の電気・電子デバイスの構成部材がパターンニングされた基板のことであり、例えば、液晶ディスプレイのカラーフィルター基板あるいは液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、電子線ディスプレイ等各種ディスプレイの駆動用電極がパターンニングされた基板、電子源の構成部品がパターンニングされた基板などを包含する。

【0025】本発明は、基板面に所望の部材を液滴の付与によって形成する際、該所望の部材を形成するための液滴を該基板面に付与するに先立って、該基板面の表面エネルギーを所望の値に調整する工程を有するものである。また、本発明において好ましくは、上記付与される液滴の基板面との接触角は $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように、前記液滴の付与に先立って調整される。また、本発明は、基板とは異種材料からなる部材が配置された基板に、更に別の部材を液滴の付与によって形成する際、該別部材を形成するための液滴を該基板面に付与するに先立って、該基板面および該基板に配置されている部材の双方の表面エネルギーを所望の値に調整する工程を有することを特徴とするものである。この場合も、好ましくは、上記付与される液滴の、基板面との接

接触角および該基板に配置されている部材面との接触角はいずれも $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内となるように、前記液滴の付与に先立って調整される。

【0026】以下に本発明について、好ましい実施態様を挙げて説明する。まず、本発明が適用される表面伝導型電子放出素子の一例を説明する。図4は、本発明に係る表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図および断面図である。同図において、1は基板としての基板、2と3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。

【0027】基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を低減させたガラス、青板ガラス、 $\text{SiO}_2$ を表面に堆積させたガラス基板、およびアルミナ等のセラミックス基板等を用いることができる。

【0028】対向する素子電極2、3の材料としては、様々な導電材料を用いることができる。これは例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属または合金、Pd、As、Ag、Au、 $\text{RuO}_2$ 、Pd-Ag等の金属または金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 等の透明電導体、およびポリシリコン等の半導体材料等から適宜選択することができる。

【0029】素子電極間隔L、素子電極長さW、導電性薄膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔Lは、好ましくは数千Åから数百 $\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは素子電極間に印加する電圧等を考慮して $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲である。

【0030】素子電極長さWは、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数百 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ の範囲である。素子電極2、3の膜厚dは、 $100\text{\AA}$ から $1\mu\text{m}$ の範囲である。

【0031】導電性薄膜4には良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は、素子電極2、3へのステップカバレッジ、素子電極2、3間の抵抗値および後述する通電フォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は数百Åから数千Åの範囲とすることが好ましく、より好ましくは $100\text{\AA}$ より $500\text{\AA}$ の範囲とするのが良い。その抵抗値は、 $R_s$ が $10^1 \sim 10^4 \Omega/\square$ の値である。なお $R_s$ は、厚さが1、幅がwで長さが1の薄膜の抵抗 $R$ を、 $R = R_s \cdot (1/w)$ と表わしたときに現われる値で、薄膜材料の抵抗率を $\rho$ とすると $R_s = \rho/t$ で表わされる。ここで、フォーミング処理については以後通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂等を生じさせて高抵抗状態を形成する方法であればいかなる方法でも良い。

【0032】導電性膜4を構成する材料は、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、 $\text{PdO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物

物、 $\text{HfB}$ 、 $\text{ZrB}$ 、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{CeB}_6$ 、 $\text{YB}$ 、 $\text{GdB}$ 等の硼化物、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{WC}$ 等の炭化物、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ 等の窒化物、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 等の半導体、およびカーボン等の中から適宜選択される。

【0033】ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、数Åから $1\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $10\text{\AA}$ から $200\text{\AA}$ の範囲である。

【0034】また、電子放出部5は、導電性薄膜4の一部に形成された亀裂等の空隙により構成され、導電性薄膜4の膜厚、膜質、材料および後述する通電フォーミング、活性化工程等に依存したものとなる。電子放出部5の内部には、数オングストロームから数百オングストロームの範囲の粒径の導電性微粒子が存在する場合もある。この導電性微粒子は、導電性薄膜4を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。亀裂の先端部およびその近傍の導電性薄膜4には、炭素を含む膜を有する。炭素を含む膜とは、例えばグラファイトや非晶質カーボンであり、その膜厚は、 $500\text{\AA}$ 以下の範囲とするものが好ましく $300\text{\AA}$ 以下の範囲とすることがより好ましい。

【0035】また、本発明が適用される表面伝導型電子放出素子には、図21に示される構成を有する場合もある。

【0036】図21に示された表面伝導型電子放出素子は、先に述べた図4のものに対して、基板1表面に被覆層6を有する点で異なっている。この被覆層6は、以後に詳述される本発明の製造過程において設けられるもので、本発明においては、シラン層等の撥水性の膜、あるいは酸化チタン膜等が好ましい。また、この被覆層6の好ましい膜厚は $1\text{nm} \sim 300\text{nm}$ の範囲である。

【0037】次に、本発明の製造方法について、上述した表面伝導型電子放出素子の導電性膜の形成方法を例に挙げて説明する。図1は本発明の液滴付与方法を示す概略図、図2は本発明に用いた液滴の表面張力と接触角を示すグラフである。図1において、1は基板、2、3は素子電極、10はインクジェットヘッド、12は液滴である。

【0038】液滴付与機構としては、任意の液滴を定量吐出できるもの、特に数十n $\mu\text{g}$ 程度の液滴を形成できるインクジェット方式の機構が望ましい。インクジェット方式としては、圧電素子等の機械的エネルギーを利用して溶液を吐出するいわゆるピエゾジェット方式、ヒーターの熱エネルギーを利用して気泡を発生させ、該気泡の生成に基づいて溶液を吐出するいわゆるバブルジェット方式等いずれでも構わない。

【0039】本発明に用いられるインクジェットの場合、図5および図6に示す。図5は、バブルジェット方式のヘッドユニットを示す。同図において、221は基板、222は熱発生部、223は支持板、224は液流路、225は第1ノズル、226は第2ノズル、227はインク流路間隔壁、228、229はインク液室、2210、2211はインク液の供給口、2212は天井板をそれぞれ示す。

【0040】また、図6はピエゾジェット方式のヘッドユニットを示す。同図において、231はガラス製第1ノズル、232はガラス製第2ノズル、233は円筒型ピエゾ、234はフィルター、235、236はインク液供給チューブ、237は電気信号入力端子をそれぞれ示す。なお、図5、6においては、ノズルを2本で示したがこれに限るものではない。

【0041】図1、2に戻って、液滴12の材料には、先に述べた導電性薄膜となる元素または化合物を含有する水溶液等を用いることができる。例えば、導電性薄膜となる元素または化合物がパラジウム系の例を以下に示すと、酢酸パラジウム-エタノールアミン錯体(PA-ME)、酢酸パラジウム-ジエタノールアミン錯体(PA-DE)、酢酸パラジウム-トリエタノールアミン錯体(PA-TE)、酢酸パラジウム-ブチルエタノールアミン錯体(PA-BE)、酢酸パラジウム-ジメチルエタノールアミン錯体(PA-DME)等のエタノールアミン系錯体を含んだ水溶液、または、パラジウム-グリニン錯体(Pd-Gly)、パラジウム-β-アラニン錯体(Pd-β-Ala)、パラジウム-DL-アラニン錯体(Pd-DL-Ala)等のアミノ酸系錯体を含んだ水溶液等が挙げられる。

【0042】また、水溶液の溶媒成分として、IPA(イソプロピルアルコール)を5~30wt%含有させ、インクの表面張力を30~50dyne/cmの範囲に調整したものが好ましい。また、それらのインクによる前記素子電極材料と基板材料とのそれぞれの初期接触角は20°~50°の範囲にあることが好ましく、前記素子電極材料と基板材料との初期接触角の差異が30°を越えないことが好ましい。

【0043】図2は、上記水溶液に溶媒成分としてIPAを用い、有機金属含有水溶液の表面張力を抑制した例を示す。図2に示されるように、IPAを混合することにより表面張力が抑制され、水溶液を上記好ましい表面張力である30~50dyne/cmの範囲に適合させることができる。

【0044】一方、基板材料および素子電極材料の表面エネルギーは、基板上に該素子電極を形成後、これを十分に洗浄する。あるいは、酸化チタン膜で被覆された基板の該被覆面に該素子電極を形成後、光を照射するなどにより、親水面がガラス基板、電極材料において一様に形成される。この基板を管理された環境下に放置する

と、時間とともに撥水面を形成し、上記接触角は20°~50°の好ましい値に飽和する。こうして、基板、電極材料の表面エネルギーが飽和した値となるために、大型の基板を用いた場合にも、液滴を付与する時間が長くても、表面エネルギーは一樣で安定した値になる。このようにして基板上に付与された有機金属液滴は焼成することで熱分解され導電性薄膜となる。ここで、上述の管理された環境下とは、所定濃度の有機物が存在する環境下を意味する。

【0045】本発明において好ましい上記環境は、例えば以下のようにして形成される。

(1) 上記基板を、チャンバー内に設置し、ドライ窒素ガス等を導入してチャンバー内を置換した後、チャンバー内に窒素ガス等で適宜希釈された有機物ガスを導入し、基板の表面エネルギーを飽和状態になるまで放置する。放置時間は、導入される有機物によって適宜選択される。本工程は、これに限るわけではなく、上記基板をチャンバー内に設置し、チャンバー内を真空排気した後、チャンバー内に適当な分圧で有機物ガスを導入し、基板の表面エネルギーを飽和状態になるまで、放置しても良い。本工程では、有機物が基板表面に付着し、基板の表面状態は撥水面と変化する。

【0046】上記の有機物は、極性によらず、親水基を有してなく、脱離エネルギーが20Kcal/mole以上の脂肪族系、芳香族系等の有機物、例えば、Di-2-ethylhexyl phthalate等が好ましくは用いられる。

【0047】(2) 上記撥水処理を施された基板をデシケーター中に保管する。保管をデシケーター中で行なうことにより、通常の室内に保管するよりも雰囲気中の有機物の濃度が一定な状態となる。デシケーター中での保管は保管時間と共に接触角の増加が見られるが、これはデシケーター内の雰囲気中に存在する有機物が基板上に吸着することによって基板の表面エネルギーが徐々に低下している(撥水面になっている)ためと考えられる。

【0048】また、デシケーター内は、湿度管理されており、よって基板を低湿度な環境下においておくことにより、基板上の水の吸着量が減少し、有機物の吸着を促進し、接触角の上昇を促進していると考えられる。

【0049】本発明において、かかるデシケーター中での保管をなす場合は湿度は20%以下に管理されていることが好ましい。

【0050】以上のように本発明における、所定濃度の有機物が存在する環境下への放置は、基板および素子電極の表面に有機物を付着させることを主たる目的とする。よって、以下の方法を採用することともまた、本発明においては好ましい。即ち、シランカップリング剤などの疎水化剤を上記基板表面に付着させる。具体的には、シランカップリング剤の蒸気を飽和させた容器内に基板を設置する。また、シランカップリング剤で飽和させた



窒素等を基板に吹き付ける方法等があげられる。また、付着の方法は、前記の方法のみではなくエタノール等の有機溶媒で希釈した溶液に浸漬させたり、あるいは吹き付け塗布いずれの付着方法でもよい。

【0051】その後、シランカップリング剤の付着した基体を加熱処理あるいは放置して、 $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ の形でガラス表面のケイ素 $\text{Si}$ と結合させ、ガラス表面に強固に固着して撥水性を備えた被膜が形成される。

【0052】本発明の製造方法は、特に以上述べた電極が形成された基板の表面エネルギーの調整を、所望の水溶液の液滴の基板への付与に先立って行なう点に特徴を有する。

【0053】以下に、上述のごとく形成された導電性膜を用いた表面型電子放出素子の製造方法について述べる。

【0054】こうして形成された導電性薄膜4にフォーミング処理を施す。このフォーミング処理方法の一例として通電処理による方法を説明する。素子電極2、3間に、不図示の電源を用いて、通電を行なうと、導電性薄膜4の部位に構造の変化した電子放出部5が形成される。

【0055】通電フォーミングによれば導電性薄膜4に局所的に破壊、変形もしくは変質等の構造の変化した部位が形成される。該部位が電子放出部5となる。通電フォーミングの電圧波形の例を図7に示す。電圧波形は、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する図7aに示した手法と、パルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する図7bに示した手法がある。

【0056】図7aにおけるT1およびT2は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常T1は1 $\mu$ 秒~10m秒、T2は、10 $\mu$ 秒~100m秒の範囲で設定される。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、表面型電子放出素子の形態に応じて適宜選択される。このような条件のもと、例えば数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【0057】図7bにおけるT1およびT2は、図7aに示したのと同様とすることができる。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、例えば、0.1[V]ステップ程度ずつ、増加させることができる。

【0058】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔T2中に、導電性薄膜4を局所的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば0.1[V]程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて、1M $\Omega$ 以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。フォーミングを終えた素子には活性化処理を施すのが好ましい。活性化処理を施すことにより、素子電流Ifや放出電流Ie

Ieが著しく変化する。

【0059】活性化処理は、例えば、有機物質のガスを含むする雰囲気中で、通電フォーミングと同様に、パルスの印加を繰り返すことで行なうことができる。この雰囲気は、例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気内に残留する有機ガスを利用して形成することができる他、イオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。このときの好ましい有機物質のガス圧は、前述の応用の形態、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため、場合に応じ適宜設定される。適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン酸、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることができ、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど $\text{C}_1\text{H}_4$ で表わされる飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど $\text{C}_2\text{H}_4$ 等の組成式で表わされる不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から炭素あるいは炭素化合物が素子上に堆積し、素子電流Ifや放出電流Ieが著しく変化する。

【0060】活性化処理の終了判定は素子電流Ifと放出電流Ieを測定しながら行なう。なお、パルス幅、パルス間隔、パルス波高値などは適宜設定される。

【0061】前記炭素あるいは炭素化合物とは、例えばグラファイト(単結晶、多結晶の両者を示す)、非晶質カーボン(非晶質カーボン、または非晶質カーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を含むカーボン)であり、その膜厚は500Å以下にするのが好ましく、300Å以下であればより好ましい。

【0062】活性化処理工程を経て得られた電子放出素子は、安定化処理を行なうことが好ましい。この処理は、真空容器内の有機物質の分圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以下で行なうのが好ましく、 $1 \times 10^{-10}$  Torr以下で行なうのが特に好ましい。真空容器内の圧力は、 $1 \times 10^{-6}$  ~  $10^{-1}$  Torrが好ましく、 $1 \times 10^{-4}$  Torr以下が特に好ましい。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソーブションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱した状態での真空排気条件は80~200℃で5時間以上

が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選択する。なお、上記有機物質の分圧測定は、質量分析装置により、炭素と水素を主成分とする質量数が10~200の有機分子の分圧を測定し、それらの分圧を積算することにより求める。

【0063】安定化処理を経た後の、駆動時の雰囲気は、上記安定処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分な特性を維持することが出来る。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流I<sub>f</sub>および放出電流I<sub>e</sub>が安定する。

【0064】次に、本発明に係る画像形成装置について述べる。画像形成装置に用いる電子源基板の電子放出素子の配列については種々のものが採用できる。

【0065】まず、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を同端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し（行方向と呼ぶ）、この配線と直交する方向（列方向と呼ぶ）で該電子放出素子の上方に配した制御電極（グリッドとも呼ぶ）により、電子放出素子からの電子を制御駆動する梯子状配線のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向およびY方向に行列状に複数配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方をX方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方をY方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。この単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【0066】本発明に係る電子放出素子を複数個マトリクス状に配して得られる基板について、図8を用いて説明する。図8において、71は電子源基板、72はX方向配線、73はY方向配線である。74は表面伝導型電子放出素子、75は結線である。

【0067】m本のX方向配線72はD<sub>x1</sub>、D<sub>x2</sub>、…、D<sub>xm</sub>からなり、導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、幅は、適宜設定される。Y方向配線73はD<sub>y1</sub>、D<sub>y2</sub>、…、D<sub>ym</sub>のn本の配線よりなり、X方向配線72と同様に形成される。これらm本のX方向配線72とn本のY方向配線73との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している（m、nは、共に正の整数）。

【0068】不図示の層間絶縁層は、SiO<sub>2</sub>等で構成される。例えば、X方向配線72を形成した基板71の全面あるいは一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線72とY方向配線73の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線72とY方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0069】電子放出素子74を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線72とn本のY方向配線73と導電性金属等からなる結線75によって電気的に接続されている。

【0070】配線72と配線73を構成する材料、結線75を構成する材料および一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0071】X方向配線72には、X方向に配列した電子放出素子74の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73には、Y方向に配列した電子放出素子74の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0072】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0073】このような単純マトリクス配置の電子源基板を用いて構成した画像形成装置について、図9~図11を用いて説明する。図9は画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図10は図9の表示パネルに使用される蛍光膜の模式図であり、図11はNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【0074】図9において、71は電子放出素子を複数配した基板であり、81は基板71を固定したリアプレート、86はガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85等が形成されたフェースプレートである。82は支持枠であり、該支持枠82には、リアプレート81およびフェースプレート86がフリットガラス等を用いて接続されている。88は外囲器であり、例えば大気中あるいは真空中で、400~500℃の温度範囲で10分以上焼成され、封着される。

【0075】74は図4で示した表面伝導型電子放出素子の1素子に相当する。72、73は表面伝導型電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線およびY方向配線である。

【0076】外囲器88は、上述のフェースプレート86、支持枠82およびリアプレート81で構成される。リアプレート81は主に基板71の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基板71自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート81は不要とすることができる。すなわち、基板71に直接支持枠82を封着し、フェースプレート86、支持枠82および基板71で外囲器88を構成しても良い。一方、フェースプレ

ト86とリアプレート81との間に、スペーサー（耐大気圧支持部材）と呼ばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器88の構成することもできる。

【0077】図10は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプ（図10a）あるいはブラックマトリクス（図10b）などと呼ばれる黒色部材91と蛍光体92とから構成することができる。ブラックストライプまたはブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体92間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプあるいはブラックマトリクスの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、光の透過および反射が少ない材料であれば、これを用いることができる。

【0078】ガラス基板83に蛍光体を塗布する方法はモノクローム、カラーによらず、沈殿法、印刷法等が採用できる。蛍光膜84の内面側には通常メタルバック85が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート86側へ鏡面反射することにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常、「フィリミング」と呼ばれる）を行ない、その後A1を真空蒸着等を用いて堆積させることで作製できる。

【0079】フェースプレート86には、更に蛍光膜84の導電性を高めるため、蛍光膜84の外側（ガラス基板83側）に透明電極（不図示）を設けてもよい。前述の封着を行なう際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【0080】図9に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。外囲器88は、前述の安定化処理工程と同様に、適宜加熱しながら、イオンポンプ、ソーブションポンプなどのオイルを使用しない排気装置により不図示の排気管を通じて排気し、 $10^{-7}$  Torr程度の真空度の、有機物質の十分少ない真空中にした後、封止される。外囲器88の封止後の圧力を維持するために、ゲッター処理を行なうこともできる。これは、外囲器88の封止を行なう直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器88内の所定の位置に配置されたゲッター（不図示）を加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、外囲器88内を、例えば $10^{-7}$ ～ $10^{-8}$  Torrの真空度

に維持するものである。

【0081】次に、はしご型配置の電子源基板および画像形成装置について図12を用いて説明する。図12は、はしご型配置の電子源基板の一例を示す模式図である。図12において、110は電子源基板、111は電子放出素子である。112（ $D \times 1 \sim D \times 10$ ）は、電子放出素子111を接続するための共通配線である。電子放出素子111は、基板110上に、X方向に並列に複数個配されている（これを素子行と呼ぶ）。この素子行が複数個配されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。すなわち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には、電子放出しきい値未満の電圧を印加する。各素子行間の共通配線 $D \times 2 \sim D \times 9$ は、例えば $D \times 2$ 、 $D \times 3$ を同一配線とすることもできる。

【0082】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

【実施例1】図1、2、3により表面伝導型電子放出素子の製造方法を説明する。この表面伝導型電子放出素子は実施形態の項で説明した構成であり、図4と同様、基板1、素子電極2、3、導電性薄膜（微粒子膜）4よりなっている。本実施例ではこの導電性薄膜4の作成方法にインクジェット式液滴付与機構10を用いており、図1はこの導電性薄膜4の作成工程の概略図を示す。図2は、本実施例で用いたインクの表面張力を、また図3は、図1における液滴12と基板1との接触角（図3の図）または図1における液滴12と素子電極2、3との接触角（図3の●）をそれぞれ示すグラフである。

【0083】まず、絶縁基板として厚さ1.8mmの一般的な青板ガラスを用い、これを有機溶剤等により充分洗浄後、 $120^\circ\text{C}$ の乾燥炉で乾燥させた。この基板上に真空成膜およびフォトリソエッチングでP膜（膜厚1000Å）による電極幅500 $\mu\text{m}$ 、電極ギャップ間隔20 $\mu\text{m}$ の素子電極2、3を形成した（図1）。以下、素子電極のギャップ部分への導電性薄膜の形成法を図1および図2を用いて述べる。まず、液滴の原料溶液としては、水溶液系のもので、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体の水溶液を用いた。本水溶液中の水の含有率は70wt%以上で、他の溶媒成分はIPA（イソプロパノール）であり、IPA濃度は5～25wt%の範囲とし、かかる水溶液（インク）そのものの表面張力が、図2に示すように30～50dyn/cmの範囲となるものを用いた。

【0084】前述の素子電極を作り込んだ青板ガラスを有機溶剤等により充分洗浄後、 $120^\circ\text{C}$ の乾燥炉で乾燥させた。この基板の電極ギャップ部に前記インクのIPA15wt%のものを図1のごとくバブルジェット方式

によるインクジェットヘッドを用い付与したが、ギャップ部のガラス面でインクが流れてしまい、ドット形状を形成できなかった。このときの基板および電極の表面エネルギーは親水面が形成されていた。

【0085】そこで基板処理を各種検討した結果、上記の素子電極が形成された青板ガラスを、純水超音波洗浄および80℃温純水洗浄引き上げ乾燥させたところ、洗浄直後では上記同様ガラス部位で流れてしまうが、これをデシケーター（電気式）保管し、洗浄後48時間経過したものでは、ギャップ部のガラス面上で流れることなく、電極のPtとギャップ部のガラスとをまたがってドットを安定して形成できた。

【0086】図3が、この際の青板ガラス表面とPt薄膜表面とにおけるIPA15wt%インクの接触角の洗浄後の経時変化を示すグラフであり、これより、初期接触角が20°～50°の範囲にありかつ異種材料間（Ptとガラス）の初期接触角の差異が30°以内であれば、電極のPtとギャップ部のガラスとをまたがったドットを安定して形成できることを意味している。

【0087】この条件により、液滴を素子電極のギャップ部分へ4回重ねて付与した。ドットの直径は約90μmであった。この状況が図1に示されている。

【0088】上記の工程後、素子電極基板を350℃の焼成炉で30分間加熱し、有機成分を完全に除去することで、電極部には酸化パラジウム（PdO）微粒子からなる導電性薄膜が形成された。焼成後の円状の直径は、付与後と同じで約90μmで、膜厚は150Åであった。素子長は約90μmということになる。

【0089】さらに、導電性薄膜が形成された素子電極2、3間に電圧を印加して、導電性薄膜を通電フォーミングし、電子放出部を形成。これで表面伝導型電子放出素子が完成した。以上の実施例1で示した方法で作製された表面伝導型電子放出素子は、従来の真空成膜・フォトリソ・エッチングプロセスによるものと同等の電子放出特性が得られた。

【0090】上記インクの表面張力の測定には、ウィルヘルミー型表面張力測定器を利用した。また、インクの表面張力は図2で示されているように、IPA濃度を変えることによって調整することが可能であった。また、上記初期接触角とは、インクが基板表面に接触した直後から、1分以内に測定される接触角のことを意味し、市販されているゴニオメーター等を利用することにより直接測定することが可能である。また、初期接触角を測定するときのインク滴の量は10μl以下の量で測定される。

【0091】本実施例における上述の図3に示される接触角の測定は、接触角測定器として協和界面科学（株）製のCA-X型を使用し、上記の素子電極の形成に用いられた基板と同じ青板ガラス基板と、該青板ガラス基板上に1000Åの厚さで上記同様の方法にてPt膜が形

成された基板の両基板に対し、純水超音波洗浄および80℃温純水洗浄引き上げ乾燥を行ない、該両基板を湿度20%以下に管理された同じデシケーター（電気式）内に保管し、この保管時間を変化させた両基板に上記同様のIPA15wt%インクを4μl付与して3秒後の接触角を測定することとなされた。

【0092】〔実施例2〕本発明の表面伝導型電子放出素子を複数個有する電子源基板の製造方法とこの電子源基板を用いた画像形成装置の製造方法を説明する。なお、本実施例では、図12のように電極が複数個行列状に配置され、その電極が配線と梯子状に接続されたものを用いた。また、この表面伝導型電子放出素子の作製方法は、実施例1と基本的に同様のものである。

【0093】まず絶縁基板として厚さ2.8mmの青板ガラス基板を用い、これを有機溶剤等により充分洗浄後、120℃の乾燥炉で乾燥させた。この基板上にPt膜（膜厚1000Å）を用いて電極幅500μm、電極ギャップ間隔20μmの素子電極2、3を形成した。この電極に梯子状のAg配線を接続した（不図示）。

【0094】液滴の原料溶液としては、実施例1と同様の水溶液（インク）で、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体のIPA15wt%水溶液を用いた。液滴付与装置としてはピエゾジェット方式によるインクジェットヘッドを用いた。

【0095】素子電極と配線とが形成された上記の基板を、純水超音波洗浄および80℃温純水洗浄を行ない、引き上げ乾燥後実施例1と同様のデシケーター（電気式）に保管し、確実に48時間経過させるため丸二日経過したもの、液滴を素子電極のギャップ部分へ4回重ねて付与した。この場合もドット状に液滴を安定に形成することができ、その直径は約90μmであった。この工程後、電子源基板を350℃の焼成炉で30分間加熱し、有機成分を除去することで、各素子電極には酸化パラジウム（PdO）微粒子からなる導電性薄膜が形成された。焼成後の円状の直径は、液滴付与後と同じで約90μmで、膜厚は150Åであった。素子長は約90μmということになる。

【0096】さらに、導電性薄膜が形成された素子電極2、3間に電圧を印加して、導電性薄膜を通電フォーミングし、電子放出部を形成。これで複数の表面伝導型電子放出素子を有した梯子型配線による電子源基板が完成した。

【0097】この電子源基板にフェースプレート86と支持棒82とリアプレート81とにより外囲器を形成し、真空封止を行ない、図9のような梯子型配線による表示パネルを形成、図11に示すようなNTSC方式のテレビ信号に基づきテレビジョン表示を行なうための駆動回路を有する画像形成装置を作製した。

【0098】以上の実施例2で示した方法で作製された表面伝導型電子放出素子の梯子型配線による画像形成装

置は、従来の真空成膜・フォトリソ・エッチングプロセスによるものと同等の画像が得られた。

【0099】【実施例3】さらに、本発明の表面伝導型電子放出素子を複数個有する画像形成装置の製造方法を説明する。この画像形成装置の電子源基板の製造方法は、実施例2と同様であるが、本実施例3の電子源基板の配線としては、図8に示す単純マトリクス配置による配線を用いた。

【0100】実施例2と同様に、絶縁基板として厚さ2.8mmの青板ガラス基板を用い、これを有機溶剤等により充分洗浄後、120℃の乾燥炉で乾燥させた。この基板上にPt膜（膜厚1000Å）を用いて電極幅500μm、電極ギャップ間隔20μmの素子電極2、3を形成した。この電極にマトリクス状のAg配線を接続した（不図示）。

【0101】以下、素子電極のギャップ部分への導電性薄膜の形成法は、実施例2とはほぼ同様で、液滴の原料溶液としては、実施例1と同様の水溶液（インク）で、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体のIPA15wt%水溶液を用いた。液滴付与装置としてはバブルジェット方式によるインクジェットヘッドを用いた。

【0102】素子電極と配線とが形成された上記の基板を、純水超音波洗浄および80℃温純水洗浄を行ない、引き上げ乾燥後実施例1と同様のデシケーター（電気式）に保管し確実に48時間経過させるため九二日経過したものに、液滴を素子電極のギャップ部分へ4回重ねて直径は約90μmのドット状の液滴を安定に形成した。この工程後、電子源基板を350℃の焼成炉で30分間加熱し、有機成分を除去することで、各素子電極には酸化パラジウム（PdO）微粒子からなる膜厚150Å、素子長約90μmの導電性薄膜が形成された。

【0103】実施例2と同様の手順により、液滴付与、乾燥、焼成を実施後、導電性薄膜を通電処理（フォーミング処理）し、電子放出部を形成、これで複数の表面伝導型電子放出素子を有したマトリクス配線による電子源基板が完成した。

【0104】この電子源基板にフェースプレート86と支持枠82とリアプレート81とにより外囲器88を形成し、真空封止を行ない、図9のようなマトリクス配線による表示パネルを形成、図11に示すようなNTSC方式のテレビ信号に基づきテレビジョン表示を行なうための駆動回路を有する画像形成装置を作製した。

【0105】以上の実施例3で示した方法で作製された表面伝導型電子放出素子のマトリクス配線による画像形成装置は、従来の真空成膜・フォトリソ・エッチングプロセスによるものと同等の画像が得られた。

【0106】【実施例4】電子放出素子として図4(a)、4(b)に示すタイプの電子放出素子を作成した。図13を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。基板1として石英ガラス基板を用い、これ

を有機溶剤により充分に洗浄後、基体表面上にPtからなる素子電極2、3を形成した（図13(a)）。素子電極間隔Lは20μmとし、素子電極長さWを500μm、その厚さdを1000Åとした。

【0107】次に、電極2、3を形成したガラス基板を、ジメチルジエトキシシランで疎水化処理した。素子電極を形成した基板を、純水超音波洗浄および80℃温水洗浄し引き上げ乾燥した後、ジメチルジエトキシシランの蒸気をガラス板材の被膜形成面に付着させた。具体的には、ジメチルジエトキシシランの蒸気を飽和させた容器内に基板を設置し、室温（約22℃）で1時間放置した後取り出した。引き続き、110℃、10分間の加熱処理を行なった。この加熱により、ジメチルジエトキシシランにおけるSiと、ガラス板材の被膜形成面におけるSiとが（Si-O-Si）の形態で結合（シロキサン結合）し、ガラス板材の被膜形成面にはアルキルシランが強固に固着する。以上の方法によりガラス表面に疎水基としてジメチルジエトキシシラン由来のメチル基を有する撥水性を備えた被膜が形成される。なお、本加熱処理は短時間で基板とシランカップリング剤の結合を安定的なものにするために行なっており、液滴とガラス面の接触角を安定化する効果があるが、室温下でも一日程度の放置で安定的な結合を形成することが可能である。また、所望の接触角の条件を満たす範囲であれば、加熱処理を行なわないで液滴の付与工程を行なうことも可能である。

【0108】この被膜の形成過程では次のような反応が進行していると考えられる。つまり、図14に示すように、ジメチルジエトキシシランにおける加水分解基であるエトキシ基が加水分解されて、ジメチルジエトキシシラン側にシラノール基（-SiOH）が生成する。そして、ガラス基板の被膜形成面側のシラノール基との間で脱水縮合が起き、図15に示すようにジメチルジエトキシシランにおけるSiとガラス基板の被膜形成面におけるSiとがシロキサン結合する。また、図15に示すようにガラス板材の被膜形成面におけるSiと一方がシラノール結合をし、もう一方は隣接するジメチルジエトキシシランのSiとシラノール結合をしていると考えられる。

【0109】ジメチルジエトキシシランは、加水分解基を二つ有するシランカップリング剤で、ガラス表面上に対する付着速度が適度であるため、接触角を20°～50°の範囲に制御することが比較的容易にできる。

【0110】また、素子電極表面にはジメチルジエトキシシランが加水分解し生成したシラノール基と結合できる部位を有さないため、化学結合をつくって付着するのは基本的になく、一部ジメチルジエトキシシラン同士で重合したものが付着する程度で、ガラス表面上と比較すると素子電極上にはシラン層はあまり形成されないと考えられる。しかしながら、素子電極上は水による洗浄

等により表面が親水化された場合でも、素子電極表面そのものでも、通常は表面の水分が飛ぶと共にごく短時間のうちに液滴の接触角は $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の範囲内の値となるため、シランカップリング剤の層が形成されていなくても実用上ほとんど問題ない。

【0111】次に本実施例では導電性膜形成材料としてポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%溶解した水溶液に、テトラメタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解させた水溶液を用いた。

【0112】上記の水溶液(インク)の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって電極2, 3を形成した石英基板の上に電極2, 3にまたがるように付与した(図13(b))。この時、基板上での液滴の形状は、拡がることはなく、安定性、再現性とも良好であった。次に $350^{\circ}\text{C}$ で20分間焼成して導電性薄膜4を形成した(図13(c))。

【0113】この時作製した素子数は10素子であり、それぞれの膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、平均15nmであり、10素子間のバラツキは5%であった。また素子電極間の抵抗は平均 $2.5\text{K}\Omega$ で、10素子間のバラツキは $\pm 90\Omega$ であった。また、液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ $42^{\circ}$ で10素子間のバラツキは $\pm 3^{\circ}$ であった。

【0114】次に、真空容器中で素子電極2および3の間に電圧を印加し、導電性薄膜4を通電処理(フォーミング処理)することにより、電子放出部5を作成した(図13(d))。フォーミング処理の電圧波形を図7(b)に示す。

【0115】本実施例では電圧波形のパルス幅 $T_1$ を1m秒、パルス間隔 $T_2$ を10m秒とし、三角波の波高値(フォーミング時のピーク電圧)は漸増させ、フォーミング処理は約 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空雰囲気で行なった。

【0116】以上のようにして作成された素子について、アセトンを経由して $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の雰囲気下で、約40分間、素子電極間に電圧を印加して活性化処理を行なった。なお活性化処理は、フォーミング処理と同じ電圧波形(図7(a))を用い、三角波の波高値(フォーミング時のピーク電圧)を14Vとして行なった。その後、約 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ まで排気を行なった。

【0117】以上のようにして作成された素子について、その電子放出特性を図16の構成の測定評価装置により測定した。本電子放出素子およびアノード電極174は真空装置175内に設置されており、その真空装置

には排気ポンプ176および不図示の真空計等の真空装置に必要な機器が具備されており、所望の真空下で本素子の測定評価を行なえるようになっている。なお本実施例では、アノード電極と電子放出素子間の距離 $H$ を4mm、アノード電極の電位を1kV、電子放出特性測定時の真空装置内の真空度を $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ とした。

【0118】以上のような測定評価装置を用いて、本電子放出素子の電極2および3の間に素子電圧を印加し、その時に流れる素子電流 $I_f$ および放出電流 $I_e$ を測定したところ、図24に示したような電流-電圧特性が得られた。本素子では、素子電圧7V程度から急激に放出電流 $I_e$ が増加し、素子電圧14Vでは素子電流 $I_f$ が2.0mA、放出電流 $I_e$ が3.0 $\mu\text{A}$ となった。

【0119】以上説明した実施例中、電子放出部を形成する際に、素子の電極間に三角波パルスを印加してフォーミング処理を行なっているが、素子の電極間に印加する波形は三角波に限定することなく、矩形波など所望の波形を用いても良く、その波高値およびパルス幅・パルス間隔等についても上述の値に限ることなく、電子放出部が良好に形成されれば所望の値を選択することができる。

【0120】【実施例5】ガラス基板の疎水化処理剤として、ジメチルジクロロシランを用いた以外は実施例4とまったく同様にして液滴を付与し、実施例4と同様にして電子放出素子を作製した。その結果、同じく液滴のドット形状は所望の位置以外に拡がることなく安定し、再現性も良好であり、素子間の膜厚のバラツキも小さかった。

【0121】【実施例6】16行16列の256個素子電極とマトリクス状配線とを形成した基板(図8)の各対向電極に対して、それぞれ実施例4と同様にして液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)により、疎水化処理した基板に付与し、焼成したのち、実施例4と同様にしてフォーミング、活性化処理を行ない電子源基板とした。この電子源に、リアプレート81、支持枠82、フェースプレート86を接続し真空封止して図9に示すような画像形成装置を作成した。

【0122】このようにして作成された画像形成装置では、液滴のドット形状は所望の位置以外に拡がることなく安定しているため、電子放出特性が均一になり、輝度むら等の欠陥の少ない良好な画像を再現性良く得ることができた。また、導電性膜を形成するためのパターンニング等が不要なため、製造工程を簡略化でき、コストを抑えることができた。

【0123】【参考例1】素子電極を作製した基板を、純水超音波洗浄および $80^{\circ}\text{C}$ 温水洗浄して引き上げ乾燥した後、ジメチルジクロロシランによる処理を行わず、洗浄後すぐに用いること以外は実施例4と全く同様にしてインクの液滴を基板上に付与することで10素子

作製した。

【0124】上記インクの付与時、所望の位置以外にも液滴が拡がり焼成後の膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、10素子の膜厚を平均すると4nmであり、実施例4の1/2以下であった。また、10素子の膜厚のパ

	膜厚	膜厚のバラツキ	接触角	接触角のバラツキ	抵抗値	抵抗値のバラツキ
実施例4	15nm	5%	42°	±3°	2.5kΩ	±90Ω
参考例1	4nm	35%	6°	±9°	15kΩ	±7kΩ

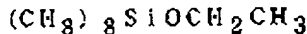
このように基板の被膜形成面を疎水化処理することにより、液滴の拡がりを抑制し、液滴と基板の被膜形成面との接触角を20°～50°に制御し、膜厚バラツキの小さい安定性、再現性の良い導電性膜を作製することができ

【0126】【実施例7】電子放出素子として図4に示すタイプの電子放出素子を作成した。図13を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。基体1として石英ガラス基体を用い、これを有機溶剤により充分に洗浄後、基体面上にPtからなる素子電極2、3を形成した(図13(a))。素子電極間隔Lは20μmとし、素子電極長さWを500μm、その厚さdを1000Åとした。

【0127】次に、電極2、3を形成したガラス基板を、下記化学式で表わされるトリメチルエトキシシランで疎水化処理した。

【0128】

【化1】



素子電極を作製した基板を、純水超音波洗浄および80℃温水洗浄して引き上げ乾燥した後、トリメチルエトキシシランの蒸気をガラス板材の被膜形成面に付着させた。具体的には、トリメチルエトキシシランの蒸気を飽和させた容器内に基板を設置し、室温(約22℃)で8時間放置した後取り出した。引き続き、形成された被膜の安定性を高めるために110℃、10分間の加熱処理を行なった。この加熱により、トリメチルエトキシシランにおけるSiと、ガラス表面におけるSiとが(Si-O-Si)の形態で結合(シロキサン結合)し、ガラス表面の被膜形成面にはアルキルシランが強固に固着する。以上の方法によりガラス表面に疎水基としてトリメチルエトキシシラン由来のメチル基を有する親水性を備えた被膜が形成される。なお、本加熱処理は短時間で基板とシランカップリング剤の結合を安定的なものとするために行なっており、液滴とガラス面の接触角を安定化する効果があるが、室温下でも一日程度の放置で安定的な結合を形成することが可能である。また、所望の接触角の条件を満たす範囲であれば、加熱処理を行なわずに液滴の付与工程を行なうことも可能である。

\*ラツキは3.5%であった。また抵抗値も増加していた。これらの結果を実施例4の結果と併せて表1に示す。

【0125】

【表1】

【0129】この被膜の形成過程では次のような反応が進行していると考えられる。つまり、図17に示すように、トリメチルエトキシシランにおける加水分解基であるエトキシ基が大気中の水分またはガラスの吸着水によって加水分解されて、トリメチルエトキシシラン側にシラノール基(-SiOH)が生成する。そして、ガラス基板の被膜形成面側のシラノール基との間で脱水縮合が起き、図18に示すようにトリメチルエトキシシランにおけるSiとガラス基板の被膜形成面におけるSiとがシロキサン結合する。一つのみの加水分解基を有するシランカップリング剤であるために、シランカップリング剤同士で重台した場合は基板と結合するためのシラノール基を失う為、完全な或いは不完全なシラン単層を容易にガラス表面上に形成し、接触角が高くなりすぎることもなく、20°～50°の範囲に容易に制御することができる。また、素子電極表面にはトリメチルエトキシシランが加水分解し生成したシラノール基と結合できる部位を有さず、さらに一つのみの加水分解基しかもたないシランカップリング剤であるため、シランカップリング剤同士が、重台しても3量体以上にはならないため化学結合を作らないで付着するものはほとんどなく素子電極上にはシラン層は形成されないと考えられる。しかしながら、素子電極上は水による洗浄等により表面が親水化された場合でも、素子電極表面そのものでも、通常は表面の水分が飛ぶと共にごく短時間のうちに液滴の接触角は20°～50°の範囲内の値となるため、シランカップリング剤の層が形成されていなくても実用上ほとんど問題ない。

【0130】次に本実施例では導電性被膜形成材料としてポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸(Pd(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>)をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解させた水溶液を用いた。

【0131】上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって電極2、3を形成した石英基体の上に電極2、3にまたがるよう

に4回同個所に付与した(図13(b))。この時、基板上での液滴の形状は、広がることはなく、安定性、再現性とも良好であった。次に350℃で20分間焼成して導電性薄膜4を形成した(図13(c))。この時作成した素子数は10素子であり、それぞれの膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、平均15nmであり、10素子間のバラツキは5%であった。また、ドット径は平均90nmであり、10素子間のバラツキは3%であった。さらに、素子電極間の抵抗は平均2.6kΩであり、10素子間のバラツキは±100Ωであった。また、液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ40°であった。

【0132】以上のようにして作成された素子に実施例4と同様のフォーミング処理および活性化処理を行なった。以上のようにして作成された素子について、その電子放出特性を図16の構成の測定評価装置により実施例4と同じ条件にて測定した。この結果、実施例7の電子放出特性は、上記同様に作成し、同様の条件にて測定された10素子の平均値で素子電流I<sub>f</sub>が2mA±0.05mA、放出電流I<sub>e</sub>が3μA±0.05μAであった。

\* 【表2】

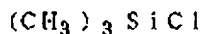
	膜厚	膜厚のバラツキ	素子電極間の抵抗	素子電極間の抵抗のバラツキ	接触角	接触角のバラツキ
実施例7	15nm	5%	2.6kΩ	±100Ω	40°	±3°
参考例2	4nm	38%	13.0kΩ	±5kΩ	6°	±3°

【0136】このように基板のガラス表面を疎水化処理することにより、液滴と基板のガラス表面との接触角を20°〜50°に制御でき、ガラス表面と素子電極との表面エネルギーの差を縮め液滴の広がりを抑制し、膜厚バラツキの小さい安定性、再現性のよい導電性薄膜を作製することができる。

【0137】【実施例8】本実施例では電極2、3を形成したガラス基板の疎水化処理をトリメチルエトキシシランに代えて、下記化学式で表わされるトリメチルクロロシランで行なったこと以外は実施例7と同様にして図4の電子放出素子を作製した。その結果、加水分解基が塩素であるためにより反応性は高く、その疎水化処理は実施例7よりも短い時間で済んだ。また、液滴のドット形状は同じく所望の位置以外に広がることなく安定し、再現性も良好であり、素子間の膜厚のバラツキ、ドット径のバラツキも小さかった。

【0138】

【化2】



【0139】【実施例9】電子放出素子として図4に示すタイプの電子放出素子を作成した。図13を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。基体1として石英ガラス基体を用い、これを有機溶剤により充分

\* 【0133】【参考例2】素子電極を作製した基板を、純水超音波洗浄および80℃温水洗浄して引き上げ乾燥した後、トリメチルエトキシシランによる処理を行わず、洗浄後すぐに用いること以外は実施例7と全く同様にして素子電極間隔にバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって電極2、3を形成した石英基体の上に電極2、3にまたがるように4回同個所に付与し10素子作製した。

【0134】この時、液滴は素子電極間のガラス表面で、所望の位置以外にも液滴が広がった。また、焼成後の膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、10素子の膜厚を平均すると4nmであり、実施例7の1/2以下であった。また、10素子の膜厚のバラツキは38%であった。さらに素子電極間の抵抗は平均13kΩであり、10素子間の膜厚のバラツキは±5kΩであった。液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ、7°であった。これらの結果を実施例7の結果と併せて表2に示す。

【0135】

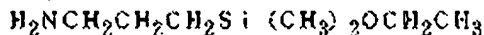
\* 【表2】

に洗浄後、基体面上にPtからなる素子電極2、3を形成した。(図13(a))。素子電極間隔Lは200nmとし、素子電極長さWを500nm、その厚さdを1000Åとした。

【0140】次に電極2、3を形成したガラス基板を、下記化学式で表わされる3-アミノプロピルジメチルエトキシシランで疎水化処理した。

【0141】

【化3】



素子電極を作成した基板を、純水超音波洗浄および80℃温水洗浄して引き上げ乾燥した後、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランの蒸気をガラス板材の被膜形成面に付着させた。具体的には、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランの蒸気を飽和させた容器内に基板を設置し、室温(22℃)で1時間放置した後取り出した。引き続き、形成された被膜の安定性を高めるために、110℃、10分間の加熱処理を行なった。この加熱により、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランにおけるSiと、ガラス板材におけるSiと、ガラス板材の被膜形成面におけるSiとが(Si-O-Si)の形態で結合(シロキサン結合)し、ガラス表面の被膜形成面にはアミノアルキルシランが強固に固着して、撥水



性を備えた安定なシラン層が形成される。

【0142】このシラン層の形成過程では次のような反応が進行していると考えられる。つまり、図19に示すように、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランにおける加水分解基であるエトキシ基が気中の水分または基体の吸着水によって加水分解されて、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン側にシラノール基(—Si—OH)が生成する。そして、ガラス基板側のシラノール基との間で脱水縮合が起き、図20に示すように3-アミノプロピルジメチルエトキシシランにおけるSiとガラス基板の被膜形成面におけるSiとがシロキサン結合する。

【0143】次に本実施例では導電性薄膜形成材料としてポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸(Pd(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>)をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解させた水溶液インクを用いた。

【0144】上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって電極2、3を形成した石英基体の上に電極2、3にまたがるように4回同個所に付与した(図13(b))。

【0145】この時、基板上での液滴の形状は、並がることはなく、安定性、再現性とも良好であった。次に350℃で20分間焼成して導電性薄膜4を形成した(図13(c))。この時作製した素子数は10素子であり、それぞれの膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、平均15nmであり、10素子間のバラツキは5%であった。また、液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ、38°であった。

\*

	膜厚	膜厚のバラツキ	素子電極間の抵抗	素子電極間の抵抗のバラツキ	接触角	接触角のバラツキ
実施例9	15nm	5%	2.4kΩ	±90Ω	38°	±3°
参考例3	4nm	30%	18.0kΩ	±7kΩ	5°	±3°

【0150】このように基板を疎水化処理することにより、液滴の接触する面と液滴との接触角を20°~50°に制御でき、液滴の拡がりを抑制し、膜厚、抵抗のバラツキの小さい安定性、再現性の良い導電性薄膜を作製することができる。また、本実施例の導電性薄膜を構成する主たる金属はパラジウムであり、シラン層内に存在する電子供与性官能基であるアミノ基と導電性薄膜中のパラジウムとの相互作用により参考例に比べ密着性の高い導電性薄膜が形成される。

【0151】さらに、電気的な耐熱温度が高まると考えられる。なぜなら、シラン層内に存在する電子供与性官

\*【0146】以上のようにして作成された素子に実施例4と同様のフォーミング処理および活性化処理を行なった。以上のように作成された電子放出素子について、その電子放出特性を図16に示された評価装置により実施例4と同じ条件にて測定した。この結果、実施例1の電子放出特性は、作成した10素子の平均値で、素子電流Ifが2mA±0.04mA、放出電流Ieが3μA±0.04μAであった。

【0147】〔参考例3〕素子電極を作製した基板を、純水超音波洗浄および80℃温水洗浄して引き上げ乾燥した後、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランによる処理を行わず、洗浄後すぐに用いること以外は実施例9と全く同様にして素子電極間にバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって電極2、3を形成した石英基体の上に電極2、3にまたがるように実施例9と同様のインクを4回同個所に付与し、以降の工程は実施例9と同様に行ない10素子を作製した。

【0148】上記インクの付与時に、その液滴は素子電極間のガラス表面で、所望の位置以外にも液滴が並がった。また、焼成後の膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、10素子の膜厚を平均すると4nmであり、実施例9の1/2以下であった。また、10素子間の膜厚のバラツキは30%であった。さらに、素子電極間の抵抗は平均16kΩであり、10素子間のバラツキは±7kΩであった。液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ、5°であった。これらの結果を実施例9の結果と併せて表3に示す。

【0149】

〔表3〕

能基であるアミノ基と導電性薄膜中のパラジウムとの相互作用により、導電性薄膜の凝集と思われる現象によって急激に電気抵抗値が高くなることが抑制されることが考えられるからである。なお、「電気的な耐熱温度」とは、導電性薄膜の凝集が進行し導通がとれなくなる温度を指す。

【0152】〔実施例10〕本実施例では、電極2、3を形成したガラス基板の疎水化処理を、下記化学式で表わされるエトキシジメチルビニルシランで行なったこと以外は実施例9と同様にして図4の電子放出素子を作製した。液滴のドット形状は同じく所望の位置以外に拡が

ることなく安定し、再現性も良好であり、素子間の膜厚のバラツキ、抵抗のバラツキも小さかった。

【0153】

【化4】



【0154】【実施例11】本実施例の電子放出素子の構成は図4の電子放出素子と同様である。以下、本実施例の製造方法について図13を用いて説明する。

工程-1

清浄化した青板ガラス基板1上に、素子電極のパターンをホトレジスト形成し、真空蒸着法により厚さ500ÅのPtを堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔は20ミクロンとした素子電極2、3を形成した(図13(a))。さらに純水で浄水した。

【0155】工程-2

素子電極2、3を形成した基板1を温水洗浄した後、有機金属含有水溶液の液滴を基板に適量付与し、接触角計で接触角を測定した。

【0156】工程-3

工程-2で作成した基板を、チャンバーに設置し、チャンバー内を大気圧下、窒素によって置換した後、有機物ガスを導入し放置した。有機物は、Di-2-ethylhexyl phthalateを113~122℃で精製し低沸点物質および高沸点物質を除いたものを該チャンバーに設けられたアンブルにいれ、これを100℃で加熱し、その飽和蒸気圧である $2 \times 10^{-8}$  Torrを該チャンバー内に導入した。10分後、有機物ガスの導入を停止し、窒素ガスで置換し、放置した。有機物導入\*

\*中および有機物の導入をやめ、窒素置換以降、工程-2と同様に、適宜基板1を取り出し、接触角を測定した。

【0157】工程-4

Pd有機金属化合物の水溶液(PdO、15wt%、IPA15wt%、エチレングリコール1wt%、ポリビニルアルコール(PVA)0.05wt%の水溶液)の液滴をバブルジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、工程-1で形成した素子電極および素子電極間に4回塗布した(図13(b))。

工程-5

工程-4で作成した試料を350℃で大気中で焼成した。こうして焼成されたPdOからなる微粒子構造の導電性薄膜4を作成した。以上の工程により基板1上に、素子電極2、3、導電性薄膜4等を形成した(図13(c))。以上の素子を10素子作成し、工程2、3での接触角の測定、工程5での導電性薄膜の抵抗の測定を行なった結果を表4に示す。

【0158】【参考例4】実施例11と工程1、工程2を同様に行ない、工程3においては、工程2で作成した基板を、シリカゲルを乾燥剤としたデシケーター中で、数日、放置した。工程-2と同様に4時間ごとに接触角を測定した。また工程4以降は実施例11と同様に行なった。以上の素子を10素子作成した。

【0159】【参考例5】実施例11の工程3を省略し、それ以外は実施例11と同様に行なった。以上の素子を10素子作成した。以上の結果を表4に示す。

【0160】

【表4】

	表面エネルギー調整剤	工程-2での接触角の測定	工程-3での接触角の測定	工程-5での抵抗の測定
実施例11	Di-2-ethylhexyl phthalate $2 \times 10^{-8}$ Torr	親水性 $5^\circ \pm 4^\circ$	撥水性 $35^\circ \pm 3^\circ$ で飽和	$2.2\text{k}\Omega \pm 50\Omega$
参考例4	デシケーター中放置	親水性。 $5^\circ \pm 4^\circ$	撥水性。 24時間まで増加傾向、それ以降 $26^\circ \pm 4^\circ$ で飽和	$2.2\text{k}\Omega \pm 120\Omega$
参考例5	未処理	親水性 $6^\circ \pm 3^\circ$	未処理	$14\text{k}\Omega \pm 6\text{k}\Omega$

【0161】以上の結果から以下のことが示された。工程-2においては濡性が高く親水面が形成されている。工程-3においては、実施例11、参考例4のいずれも撥水面を有機物雰囲気下での放置時間とともに形成し飽和傾向であるが、実施例11は、数分レベルで接触角が飽和に達するのに対し、参考例4は、接触角の飽和時間として24時間以上を要する。実施例11、参考例4の接触角のばらつきは小さいが、参考例5はばらつきが大

さいことがわかる。これは、形態観察によれば、実施例11、参考例4が、均一性の高い円形の導電性膜の形態であるが、一方、参考例5は、種々の形態であり工程3を行なわなかったため濡性が高いことによると思われる。

【0162】以上の様に、基板を温水洗浄することで親水面が形成され、基板の表面エネルギーの調整工程では、表面エネルギーのばらつきが減少し、有機金属含有

水溶液のインクジェット法で液滴として付与した際の形状が安定した結果、導電性薄膜の抵抗値もばらつきの少ないものとなったと考えられる。また、参考例4においては、微塵に存在する有機物が本実施例と同様に長時間をかけて付着し、撥水面を形成したと考えられる。

【0163】以上の素子に、実施例4と同様のフォーミング処理および活性化処理を行なった。

【0164】以上のように、作成された電子放出素子について、その電子放出特性を図16の評価装置により、実施例4と同じ条件にて測定した。

【0165】実施例11の電子放出素子の特性は、10素子の平均値で、素子電流 $I_f$ が $2.0\text{mA} \pm 0.03\text{mA}$ 、放出電流 $I_e$ が $3.0\mu\text{A} \pm 0.03\mu\text{A}$ であった。一方、参考例4に対応した素子は、実施例11と同様にばらつきの少ないものであった。他方、参考例5の電子放出素子の特性は、10素子の平均値で、素子電流 $I_f$ が $0.29\text{mA} \pm 0.2\text{mA}$ 、放出電流 $I_e$ が $0.7\mu\text{A} \pm 0.05\mu\text{A}$ であった。この結果、実施例11、参考例4の電子放出特性は参考例5に比べ、ばらつきが少なく、良好な特性であることがわかった。以上の様に、基板の表面エネルギーの調整工程を有機物のガス雰囲気下で行なうことで、導電性膜の形態が制御された結果、電子放出素子の特性のばらつきの低下にも寄与することがわかった。

【0166】〔実施例12〕本実施例は図21の電子放出素子の作成方法に関するもので、基板の表面エネルギーを調整後、基板が長期大気中で放置された際、接触角が好適な接触角 $20^\circ \sim 50^\circ$ よりずれを発生した場合の基板の再処理の実施例である。以下順を追って説明する。なお、実施例11と同様に、以下の工程により10素子を作成した。

#### 【0167】工程-1

清浄化した青板ガラス1上に厚さ0.2ミクロンの酸化チタン6をスパッタ法で形成した基板1上に、素子電極のパターンをホトレジスト形成し、真空蒸着法により厚さ500ÅのPtを堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔は30ミクロンとした素子電極2、3を形成した。

#### 【0168】工程-2

更に、純水で洗浄した後、素子電極2、3を形成した基板1にハロゲンランプで紫外光を5分間照射した後、有機金属含有水溶液の液滴を基板に適量付与し、接触角計で接触角を測定した。

#### \* 【0169】工程-3

工程-2で作成した基板をチャンバーに設置し、チャンバー内を真空排気後、実施例11と同様に、Di-2-ethylhexyl phthalateの精製物を該チャンバーに設けられたアンプルにいれ、これを $100^\circ\text{C}$ で加熱し、その飽和蒸気圧である $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ を該チャンバー内に導入した。10分後、有機物ガスの導入を停止し、排気後、基板を大気中に取り出し、70日間大気中に放置した。工程-2と同様に、接触角を測定した。接触角は $45^\circ \pm 8^\circ$ であった。10素子の中で、接触角が $20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲外の素子が存在したため、上記工程2および工程3の有機物ガスへの暴露を再び行ない、以後下記工程を行なった。

#### 【0170】工程-4

Pd有機金属化合物の水溶液(Pd0.15wt%, IPA15wt%, エチレングリコール1wt%, ポリビニルアルコール(PVA)0.05wt%の水溶液)の液滴をバブルジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、素子電極および素子電極間に4回塗布した。

#### 20 【0171】工程-5

工程-4で作成した試料を、 $350^\circ\text{C}$ で大気中で焼成した。こうして形成されたPdOからなる微粒子構造の導電性薄膜を形成した。以上の工程により基板1上に、素子電極2、3、導電性薄膜4等を形成した。以後、実施例4と同様のフォーミング処理および活性化処理を行なった。以上のように作成された電子放出素子について、その電子放出特性を図16の評価装置により、実施例4と同じ条件にて測定した。

【0172】以下の表5に結果を示す。表5に示される様に、実施例12は、基板の接触角が大幅に適正値よりずれたのにもかかわらず、工程-2、3を繰り返すことで、実施例11と同様の結果が得られた。以上により、基板の表面エネルギーが、有機金属含有水溶液を付与する工程前でなんらかの原因で、基準値より工程許容値を越えた場合、光を照射して基体の表面エネルギーを低下し初期化する工程、前記基体の表面エネルギーを調整する工程を繰り返し行ない、以降の製造工程を行なうことで、均一性が高く、良好な電子放出特性の電子放出素子が得られるため、部止りが高く安価な電子放出素子が製造できる。

#### 【0173】

#### 【表5】

\*

	工程-2での接触角の測定	工程-3での接触角の測定	大気中放置後の接触角の測定	再度工程-2、工程-3を行なった後の接触角の測定	電子放出特性
実施例12	親水性。濡れ性が高く測定不可	撥水性 $37^\circ \pm 2^\circ$	$45^\circ \pm 8^\circ$	撥水性。 $36^\circ \pm 2^\circ$	素子電流 $I_f$ $2\text{mA} \pm 0.03\text{mA}$ 放出電流 $I_e$ $3\mu\text{A} \pm 0.03\mu\text{A}$

【0174】〔実施例13〕本実施例の電子放出素子の構成は、図21の電子放出素子と同様である。

【0175】以下、本実施例の製造方法について説明する。

#### 【0176】工程-a

清浄化した青板ガラス1上に厚さ200Åの酸化チタン6をスパッタ法で形成した基板1上に、素子電極のパターンをホトレジスト(RD-2000N、日立化成社製)形成し、真空蒸着法により厚さ500ÅのPtを堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔は20ミクロンとした素子電極2、3を形成した。

#### 【0177】工程-b

素子電極2、3を形成した基板1を純水で洗浄した後、ハロゲンランプで紫外光を5分間照射した後、有機金属含有水溶液の液滴を基板1の4点に適量付与し、接触角計で接触角を測定した。

#### 【0178】工程-c

工程-bで作成した基板をシリカゲルを乾燥剤としたデシケータ中で、数日、放置した。工程-bと同様に、8時間ごとに接触角を測定した。

#### 【0179】工程-d

酸化パラジウム-モノエタノールアミン(PdO、15wt%)、イソプロピルアルコール15wt%、エチレングリコール1wt%、ポリビニルアルコール0.05\*

\*wt%の水溶液の液滴をバブルジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、上記工程-cの基板の素子電極および素子電極間に4回塗布した。

#### 【0180】工程-e

工程-dで作成した試料を、350℃で大気中で焼成した。こうして形成されたPdOからなる微粒子構造の導電性薄膜を形成した。以上の工程により基板1上に、素子電極2、3、導電性薄膜4等を形成した。以上の工程にて10個の素子を作成した。

【0181】〔参考例6〕工程-bの紫外光照射は行わず、他の工程は、実施例13と同様の工程で電子放出素子の導電性薄膜を形成した。工程-bでは、接触角の測定のみは行なった。以上の素子を10素子作成した。

【0182】〔参考例7〕工程-aの一部の変更と工程-bを行なった以外は実施例13と同様の工程で電子放出素子の導電性薄膜を形成した。工程-aにおいては、清浄化した青板ガラス1上に酸化チタンにかわって、厚さ0.5ミクロンのSiO<sub>2</sub>をスパッタ法で形成した以外は、同様に行なった。以上の10素子を作成した。実施例13、参考例6、7の工程途中の接触角、抵抗等の測定結果を表6に示す。なお、表の結果は、いずれも10素子の平均値である。

#### 【0183】

【表6】

	工程-bでの接触角の測定	工程-cでの接触角の測定	工程-eでの抵抗の測定
実施例13	親水性。 濡れ性が高く測定不可	撥水性。 24時間まで増加傾向、それ以降28°±1°で飽和	2.2kΩ±80Ω
参考例6	親水性。 5°±4°	撥水性。 24時間まで増加傾向、それ以降26°±4°で飽和	2.2kΩ±120Ω
参考例7	親水性。 6°±4°	撥水性。 24時間まで増加傾向、それ以降27°±3°で飽和	2.2kΩ±120Ω

【0184】表6より以下のことが示された。工程-bにおいては、実施例13では、酸化チタン層の表面は、ハロゲンを光源とする光の照射で、濡性が高く接触角の測定が不可である親水面が形成されている。一方、参考例6、7では、親水面であるが、ばらつきのある表面エネルギーである。工程-cにおいては、いずれも親水面を放置時間とともに形成し飽和傾向であるが、実施例13の接触角のばらつきは小さいのに対し、参考例6、7ともばらつきがやや大きいことがわかる。これは基板の表面エネルギーの初期化する工程に依存していると推定される。工程-eにおいては、抵抗値のばらつきが、実施例13は小さいが、参考例6、7はばらつきが大きい様であった。これもまた、基板の表面エネルギーの初期

化する工程に依存して、インクジェット法で付与された液滴の安定性が影響され、形状のばらつきに対応していると推定される。

【0185】以上の様に、酸化チタン層を基板に積層し、光照射することで、親水面が形成され、基板の表面エネルギーが初期化されることで、表面エネルギーの調整工程での表面エネルギーのばらつきが減少し、有機金属含有水溶液のインクジェット法で液滴として付与した際の形状が安定した結果、導電性薄膜の抵抗値もばらつきの少ないものとなったと考えられる。

【0186】以後、実施例4と同様のフォーミング処理および活性化処理を行なった。以上のように作成された電子放出素子について、その電子放出特性を図16の評

備装置により、実施例4と同じ条件にて測定した。

【0187】実施例13の電子放出素子の特性は、10素子の平均値で、素子電流Ifが $2\text{mA} \pm 0.04\text{mA}$ 、放出電流Ieが $3\mu\text{A} \pm 0.05\mu\text{A}$ であった。一方、参考例7の電子放出素子の特性は、10素子の平均値で、素子電流Ifが $1.8\text{mA} \pm 0.1\text{mA}$ 、放出電流Ieが $2.7\mu\text{A} \pm 0.09\mu\text{A}$ であった。また、素子電流If、放出電流Ieとも、素子電圧に対して、非線形特性を示し、明確な閾値を有していた。

【0188】この結果、実施例13の電子放出特性は、参考例7に比べ、ばらつきが少なく、良好な特性であることがわかった。また、一定時間駆動後、電子放出特性の測定を行なったところ、実施例13は、参考例7に比べ、素子電流If、放出電流Ieとも減少が少なかった。

【0189】以上の様に、基板の表面エネルギーの初期化工程を行なうことで、電子放出素子の特性のばらつきの低下にも寄与することがわかった。駆動時の安定性については、酸化チタン層を基板に積層したので、導電性薄膜と基板の密着性が増加した結果と考えられる。

【0190】【実施例14】本実施例は、実施例13の工程-cで基板を長期大気中で放置し、接触角が、好適な接触角 $20^\circ \sim 50^\circ$ よりずれを発生した場合の基板の再処理の実施例である。以下順を追って説明する。実施例13の工程-a、b、cをおこなった基板を作成し、70日間大気中に放置した。その後、実施例13と同様に接触角を測定したところ、接触角は、増加し、1\*

\*0素子の平均が $40^\circ \pm 12^\circ$ となった。本実施例では、次に、実施例13の工程-b、工程-cを再び行ない、以降実施例13の工程-d、e、およびフォーミング処理と活性化処理を行なった。

【0191】【参考例8】実施例14と同様に、実施例13の工程-a、b、cを行なった基板を作成し、70日間大気中に放置した。その後、実施例13と同様に接触角を測定したところ、接触角は、 $40^\circ \pm 12^\circ$ であった。その後、実施例13の工程-d、eおよびフォーミング処理と活性化処理を行なった。

【0192】表7に結果を示す。表7に示される様に、実施例14は、基板の接触角が大幅に適正値よりずれたのにもかかわらず、工程b、cを繰り返すことで実施例13と同様の結果が得られた。一方、参考例8では、基板の接触角が大幅に適正値よりずれにより、電子放出特性の悪化とばらつきの増加を生じたと認定される。

【0193】以上により、基板の表面エネルギーが、有機金属含有水溶液を付与する工程前でなんらかの原因で、基準値より工程許容値を超えた場合、光を照射して基体の表面エネルギーを低下し初期化する工程、前記基体の表面エネルギーを調整する工程を繰り返し行ない、以降の製造工程を行なうことで、均一性が高く、良好な電子放出特性の電子放出素子が得られるため、部止りが高く安価な電子放出素子が製造できる。

【0194】

【表7】

	工程-bでの接触角の測定	工程-cでの接触角の測定	大気中放置後の接触角の測定	再度工程-bcをおこなった後の接触角の測定	電子放出特性
実施例14	親水性。濡れ性が高く測定不可	撥水性。 $28^\circ \pm 1^\circ$	$40^\circ \pm 12^\circ$	撥水性。 $28^\circ \pm 1^\circ$	素子電流If $2\text{mA} \pm 0.04\text{mA}$ 放出電流Ie $3\mu\text{A} \pm 0.04\mu\text{A}$
参考例8	親水性。濡れ性が高く測定不可	撥水性。 $28^\circ \pm 1^\circ$	$40^\circ \pm 12^\circ$	行わず	素子電流If $1.8\text{mA} \pm 0.2\text{mA}$ 放出電流Ie $2.8\mu\text{A} \pm 0.15\mu\text{A}$

【0195】【実施例15】本実施例は、画像形成装置を作成した例である。電子源の一部の平面図を図22(a)に示す。また、一部の素子の断面図を図22(b)に示す。図において、91は基体、98は図9のD<sub>99</sub>に対応する行方向配線、99はD<sub>99</sub>に対応する列方向配線、94は導電性薄膜、92、93は素子電極、97は層間絶縁層である。本実施例の画像形成装置は図9と同様であるが、リアプレートとして基体91を用いた。

【0196】次に、製造方法を工程順に従って具体的に説明する。

工程-1：清浄化した青板ガラス基体1上に素子電極9

2、93をオフセット印刷法によって作成した。素子電極間隔Lは $20\mu\text{m}$ 、素子電極の幅Wを $125\mu\text{m}$ とした。

【0197】工程-2：列配線99をスクリーン印刷法で作成した。次に厚さ $10\mu\text{m}$ の層間絶縁層97をスクリーン印刷法により作成した。さらに行配線98を印刷した。

【0198】工程-3：次に、上記の素子電極、配線、層間絶縁層が形成された基体を、実施例7で用いたトリメチルエトキシラン（ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ）にて、疎水化処理を行なった。この疎水化処理は実施例7と同様の方法にて行なわれた。

【0199】工程-4: ポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%を溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解させた水溶液(インク)の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によってそれぞれの素子電極2、3間の上記基体面に素子電極2、3にまたがるように4回同個所に付与し、これを焼成して素子電極間にまたがる導電性膜94を形成した。

【0200】工程5: 次にフェースプレートを形成した。フェースプレートは、ガラス基体の内面に蛍光体が配置された蛍光膜とメタルバックが形成されて構成とした。蛍光体の配列は、三原色蛍光体の各蛍光体間ブラックストライプを設けた。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いた。これらは、いずれもスクリーン印刷法によって形成した。

【0201】工程-6: 工程1~4で形成した基体をリアプレートとして、支持枠を介してフェースプレートを封着した。支持枠には予め通排気を使用される排気管を接着した。

【0202】工程-7:  $10^{-7}$  Torrまで排気後、各配線 $\text{Dx}_n$ 、 $\text{Dy}_n$ より各素子に電圧を供給できる製造装置で、ライン毎にフォーミング処理を行なった。フォーミング処理の条件は、実施例7と同様である。

【0203】工程-8:  $10^{-7}$  Torrまで排気後、アセトンを $10^{-7}$  Torrまで排気管から導入し、各配線 $\text{Dx}_n$ 、 $\text{Dy}_n$ より各素子に電圧を供給できる製造装置で、縦横走査を実施例7と同様のパルス電圧が各素子に印加されるように電圧を印加し、活性化工程を行なった。各ライン25分間の電圧印加されたとき、各ラインとも素子電流が平均で3mAになったとき、活性化工程を終了した。

【0204】工程9: 続いて、排気管より排気を充分に行なった後、250℃で3時間容器全体を加熱しながら排気した。最後にゲッタをフラッシュし、排気管を封止した。

【0205】以上のようにして作成した単純マトリクス配列の電子源を用いて構成した画像形成装置に、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行なうための駆動回路の構成例について、図11を用いて説明する。

【0206】図11において、101は画像表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタである。105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、 $V_x$ および $V_a$ は直流電圧源である。なお、本実施例では、 $m =$

150、 $n = 450$ とした。

【0207】表示パネル101は、端子 $\text{Dox1} \sim \text{Doxm}$ 、端子 $\text{Doy1} \sim \text{Doy n}$ 、および高圧端子 $\text{Hv}$ を介して外部の電気回路と接続している。端子 $\text{Dox1} \sim \text{Doxm}$ には、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、 $M \times N$ 列の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を一行( $N$ 素子)ずつ順次駆動するための走査信号が印加される。

【0208】端子 $\text{Dy1} \sim \text{Dy n}$ には、前記走査信号により選択された一行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御するための変調信号が印加される。高圧端子 $\text{Hv}$ には、直流電圧源 $V_a$ より、例えば10kVの直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与するための加速電圧である。

【0209】走査回路102について説明する。同回路は、内部に $M$ 個のスイッチング素子を備えたもので(図中、 $S1 \sim Sm$ で模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源 $V_x$ の出力電圧と0V(グラウンドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子 $\text{Dox1} \sim \text{Doxm}$ と電気的に接続される。 $S1 \sim Sm$ の各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号 $Tscan$ に基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0210】直流電圧源 $V_x$ は、本例の場合には電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0211】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号 $Tsync$ に基づいて、各部に対して $Tscan$ および $Tsf$ および $Tmry$ の各制御信号を発生する。

【0212】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的に周波数分離(フィルタ)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上、 $Tsync$ 信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分を便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0213】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号 $Tsf$ に基づいて

動作する（即ち、制御信号Tsftは、シフトレジスタ104のシフトクロックであるとも言える）。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分（電子放出素子N素子分の駆動データに相当）のデータは、1d1ないし1dnのN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0214】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶するための記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号Tmryに従って適宜1d1~1dnの内容を記憶する。記憶された内容1d'1~1d'nとして出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0215】変調信号発生器107は、画像データ1d'1~1d'nの各々に応じて電子放出素子の各々を適切に駆動変調するための信号源であり、その出力信号は、端子Doy1~DoyNを通じて表示パネル101内の電子放出素子に印加される。

【0216】ここでは、パルス幅変調方式によって変調を行なった。パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを生じ、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0217】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものでもアナログ信号式のものでも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれれば良いからである。

【0218】このような駆動回路により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子Dox1~DoxM、Doy1~DoyNを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。

【0219】高圧端子Hvを介してメタルバック65に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。以上のような工程によって、輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0220】【実施例16】本実施例では、実施例15の工程3における銀水処理をトリメチルエトキシシランに代えて、トリメチルクロロシランを用いて行なった以外は、実施例15と同様にして画像形成装置を作成した。本実施例においても輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0221】【実施例17】本実施例では、実施例15の工程3における銀水処理をトリメチルエトキシシランに代えて、3-アミノプロピルジメチルエトキシシランを用い、実施例9と同様の方法により、行なった以外は、実施例15と同様にして画像形成装置を作成した。本実施例においても輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0222】【実施例18】本実施例では、実施例15の工程3における銀水処理をトリメチルエトキシシランに代えて、エトキシジメチルビニルシランを用い、実施例10と同様の方法により行なった以外は、実施例15と同様にして画像形成装置を作成した。本実施例においても輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0223】【実施例19】本実施例の画像形成装置は、図22に示される電子源を用いた図9と同様の画像形成装置であるが、以下の方法により作成される。

【0224】工程-1：清浄化した青板ガラス上に厚さ0.1ミクロンの酸化チタン膜をスパッタ法で形成した基板91上に、素子電極92、93をオフセット印刷法によって作成した。素子電極間隔Lは20μm、素子電極の幅Wを125μmとした。

【0225】工程-2：次に、列方向配線99、層間絶縁層97、行方向配線98をスクリーン印刷法により作成した。

【0226】工程-3：こうして作成した行、列配線、素子電極を形成した基板を純水で洗浄後、乾燥した。

【0227】工程-4：基板91にハロゲンランプで紫外光を5分間照射した後、基板端部の接触角のモニター部で、有機金属含有水溶液の液滴を基板に滴付し、接触角計で接触角を測定した。

【0228】工程-5：工程-4で作成した基板を、チャンパーに設置し、チャンパー内を大気圧下、窒素によって、置換した後、実施例11と同様にガスを導入し放置した。工程-6に基板を投入する直前に接触角を測定した。測定した接触角が、45°以上、30°未満の場合は、工程-4に戻り、再び初期化を行ないさらに工程-5を行なった。

【0229】工程-6：Pd有機金属化合物の水溶液（Pd0.15wt%、IPA15wt%、エチレングリコール1wt%、ポリビニルアルコール0.05wt%の水溶液）の液滴をピエゾジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、各素子電極および素子電極間に3回、同一箇所に付与し、これを焼成して素子電極間にまたがる導電性膜を形成した。各素子電極間の抵抗を測定した。所望の抵抗値であることを確認し、以後、実施例15の工程5~9を行なって、画像形成装置を作成した。実施例15で用いた駆動回路により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子Dox1~DoxM、Doy1~DoyNを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。

【0230】高圧端子Hvを介してメタルバック65に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。以上のような工程によって、輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0231】〔実施例20〕本実施例の画像形成装置は、図22に示される電子源を用いた図9と同様の画像形成装置であるが、以下の方法により作成される。

【0232】工程-1：清浄化した青板ガラス上に厚さ0.1ミクロンの酸化チタン膜をスパッタ法で形成した基板91上に、素子電極92、93をオフセット印刷法によって作成した。素子電極間隔は20 $\mu$ m、素子電極の幅Wを125 $\mu$ mとした。

【0233】工程-2：列配線99をスクリーン印刷法で作成した。次に、厚さ1.0 $\mu$ mの層間絶縁層97をスクリーン印刷法により作成した。さらに、行配線98を印刷した。

【0234】工程-3：こうして作成した行、列配線、素子電極を形成した基板を純水で洗浄後、乾燥した。

【0235】工程-4：基板91上にハロゲンランプで紫外光を5分間照射した後、基板端部の接触角のモニター部で、有機金属含有水溶液の液滴を基板に適量付与し、接触角計で接触角を測定した。

【0236】工程-5：工程-4で作成した基板を、シリカゲルを乾燥剤としたデシケータ中で、3日放置した。工程-6に基板を投入する直前に接触角を測定した。測定した接触角が、45°以上、30°未満の場合は、工程-4に戻り、再び初期化を行なった。

【0237】工程-6：酢酸パラジウム・モノエタノールアミン(Pd0.15wt%)、イソプロピルアルコール15wt%、エチレングリコール0.8wt%、ポリビニルアルコール0.05wt%の水溶液の液滴をピエゾジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、各素子電極および素子電極間に5回、同一箇所に付与し、これを焼成して素子電極間にまたがる導電性膜を形成した。各素子電極間の抵抗を測定した。所望の抵抗値であることを確認し、以後、実施例15の工程5~9を行なって画像形成装置を作成した。実施例15で用いた駆動回路により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子Dox1~Doxm、Doy1~Doy nを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。

【0238】高圧端子Hvを介してメタルバック65に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0239】以上のような工程によって、輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。また、以上の実施例19、20においては、さらに、歩留まりの向上が図れる。

【0240】

【発明の効果】本発明によれば、基板面に所望の部材の構成材料を含む液体の液滴を付与する工程に先立って、付与される該液滴の該基板面との接触角が20°~50°の範囲内となるように該基板の表面処理を施すことにより、より高解細なパターンニングが可能になる。特

に、プリント基板として大面積の基板に多数の電子放出素子を形成する際、フォトリソグラフィー・エッチング法を用いず、素子電極間の導電性薄膜の形成を成膜と同時にパターンニングを行なうことが可能となり、生産コスト低減につながる。さらに、均一性が高く良好な電気特性の電子放出素子が作成できる。したがって、本発明の表面伝導型電子放出素子を用いた電子源基板および画像形成装置も同様にローコストでばらつきの少ない安定した画像形成装置が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る導電性薄膜形成方法を示す概略斜視図である。

【図2】 本発明の実施例で用いたインクの表面張力を示すグラフである。

【図3】 本発明の実施例で用いたインクの接触角を示すグラフである。

【図4】 本発明が適用される表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図および断面図である。

【図5】 本発明に用いられるインクジェットの一例を示す構成図である。

【図6】 本発明に用いられるインクジェットの他の例を示す構成図である。

【図7】 本発明の表面伝導型電子放出素子の製造に際して採用できる通電フォーミング処理における電圧波形の一例を示す模式図である。

【図8】 本発明が適用されるマトリクス配置型の電子源基板を示す模式図である。

【図9】 本発明が適用される画像形成装置のマトリクス配線式表示パネルを示す模式図である。

【図10】 画像形成装置に用いられる蛍光膜の一例を示す模式図である。

【図11】 本発明の方法により作成された画像形成装置にNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【図12】 本発明が適用されるはしご型配線による電子源基板を示す模式図である。

【図13】 本発明の製造方法を説明する図である。

【図14】 本発明の製造方法における疎水化処理を説明する図である。

【図15】 本発明の製造方法における疎水化処理を説明する図である。

【図16】 電子放出素子の放出特性を評価する装置を説明する図である。

【図17】 本発明の製造方法における疎水化処理を説明する図である。

【図18】 本発明の製造方法における疎水化処理を説明する図である。

【図19】 本発明の製造方法における疎水化処理を説明する図である。

【図20】 本発明の製造方法における疎水化処理を説



明する図である。

【図21】 本発明が適用される別の表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図および断面図である。

【図22】 本発明が適用される電子源の構成を示す模式的図である。

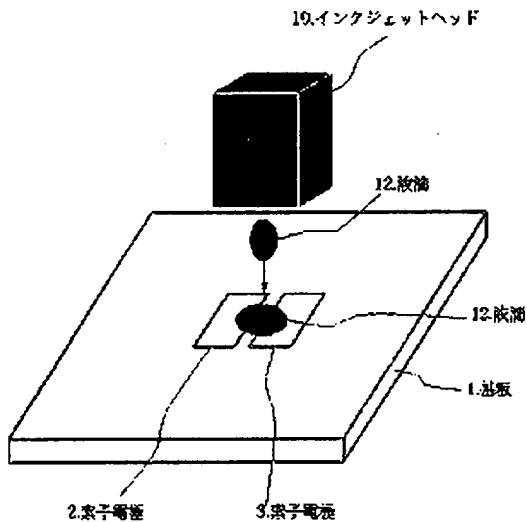
【図23】 従来の電子放出素子を説明する図である。

【図24】 本発明の実施例4で製造された電子放出素子の電流-電圧特性図である。

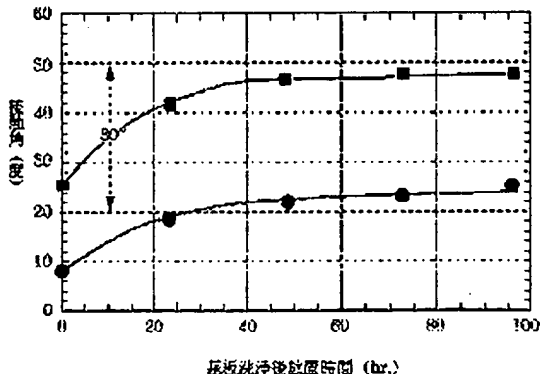
【符号の説明】

1:基板、2、3:素子電極、4:導電性薄膜、5:電子放出部、10:インクジェットヘッド、12:液滴、71:電子源基板、72:X方向配線、73:Y方向配線、74:表面伝導型電子放出素子、75:結線、81:リアプレート、82:支持枠、83:ガラス基板、84:蛍光膜、85:メタルバック、86:フェースプレート

【図1】

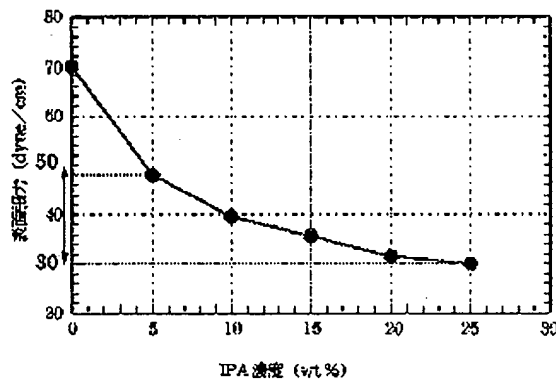


【図3】

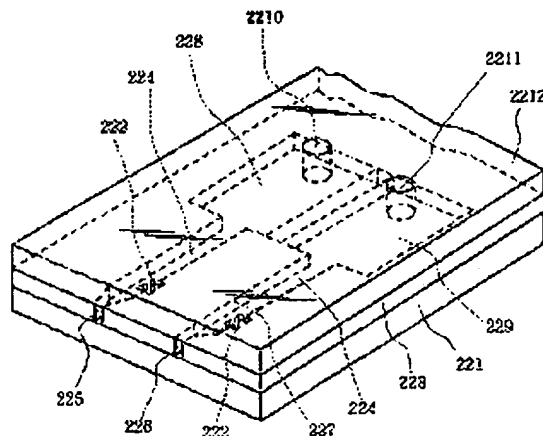


\*レート、88:外周器、91:黒色部材、92:蛍光体、101:表示パネル、102:走査回路、103:制御回路、104:シフトレジスタ、105:ラインメモリ、106:同期信号分能回路、107:変調信号発生器、110:電子源基板、111:電子放出素子、112(Dx1~Dx10):共通配線、221:基板、222:熱発生部、223:支持板、224:液流路、225:第1ノズル、226:第2ノズル、227:インク流路間隔壁、228、229:インク液室、2210、2211:インク液の供給口、2212:天井板、231:第1ノズル、232:第2ノズル、233:円筒型ピエゾ、234:フィルター、235、236:インク液供給チューブ、237:電気信号入力端子、Vx、Va:直流電圧源、Hv:高圧端子。

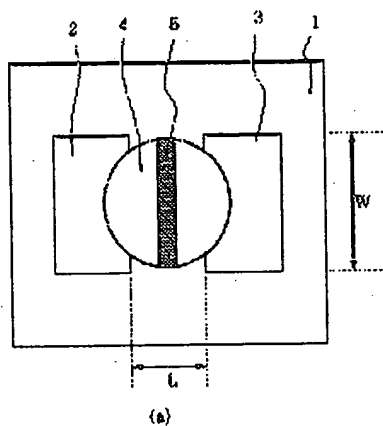
【図2】



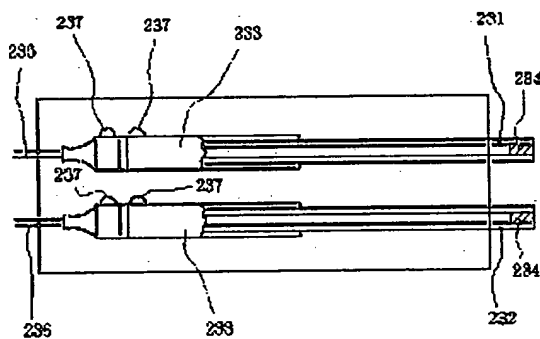
【図5】



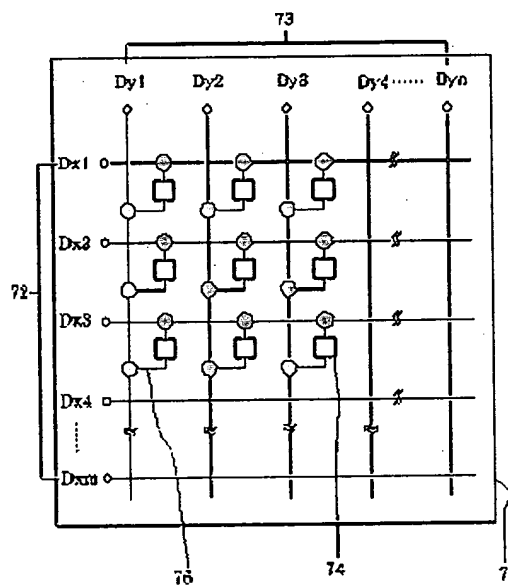
【図4】



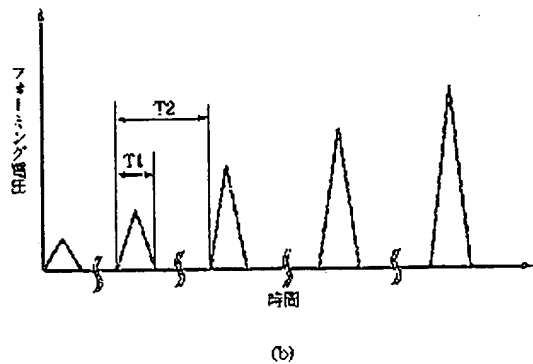
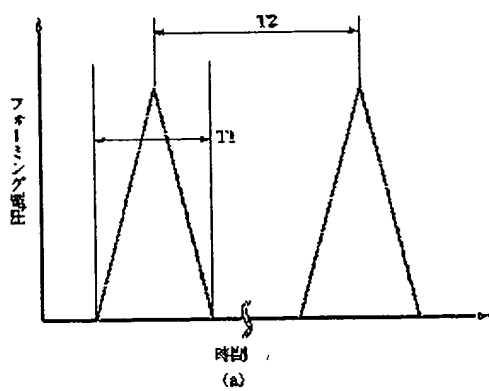
【図6】



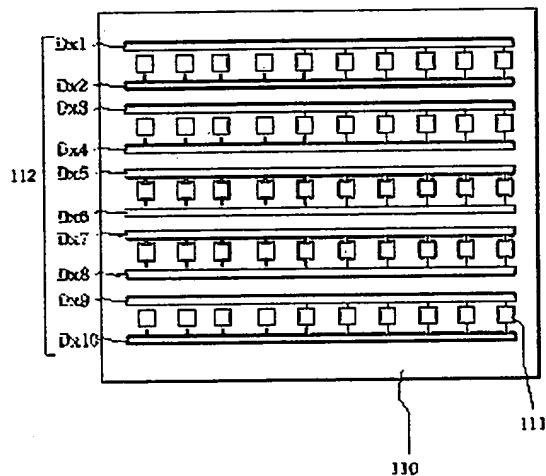
【図8】



【図7】

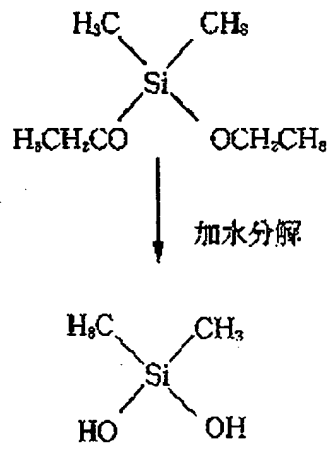


【図12】

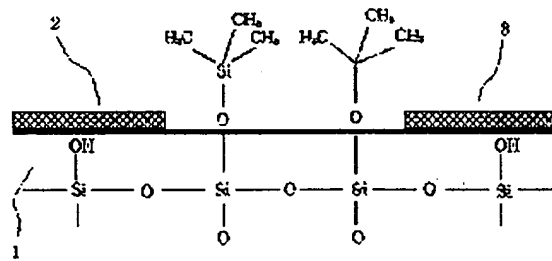




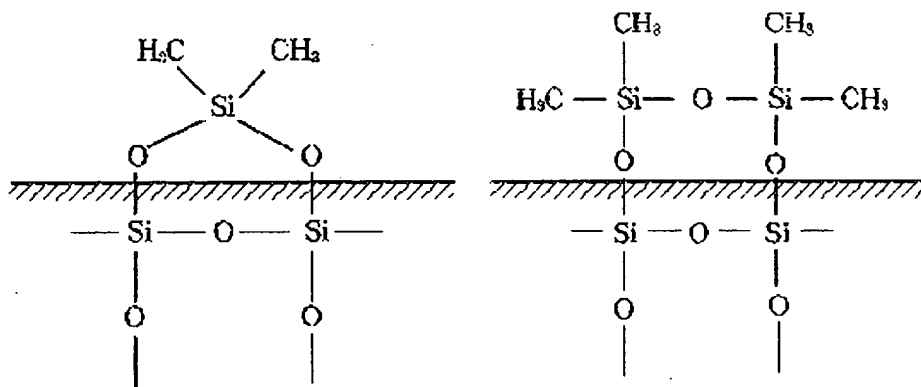
【図14】



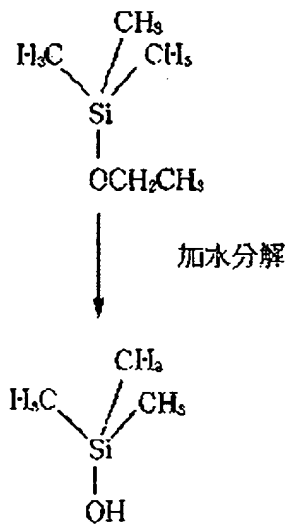
【図18】



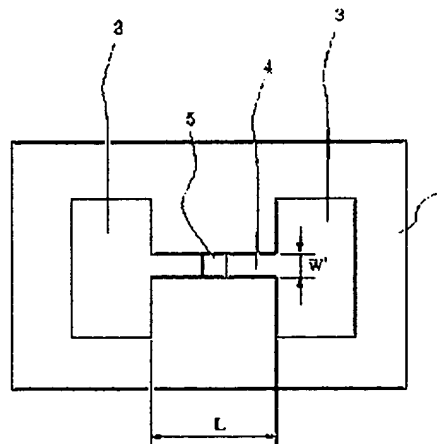
【図15】



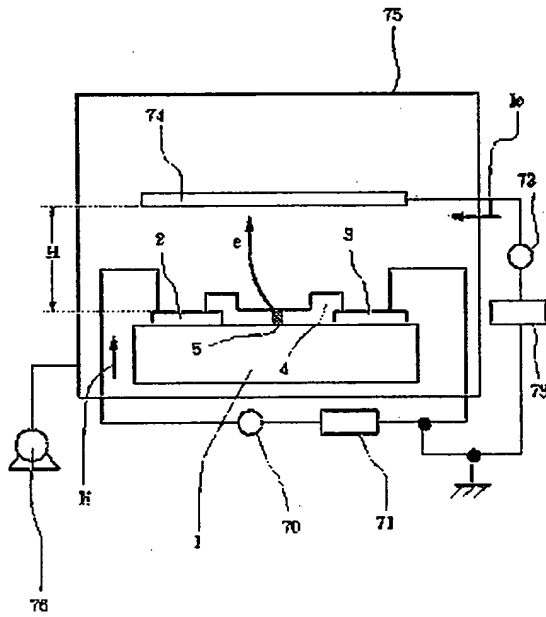
【図17】



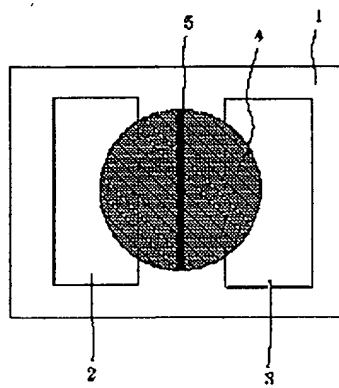
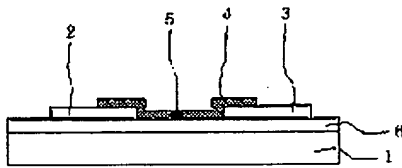
【図23】



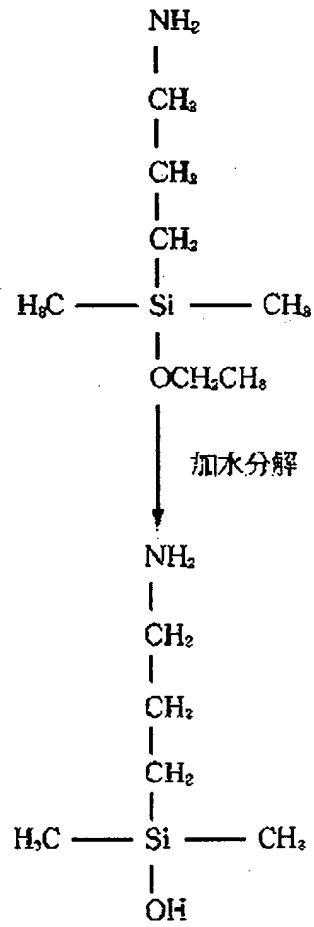
【図16】



【図21】

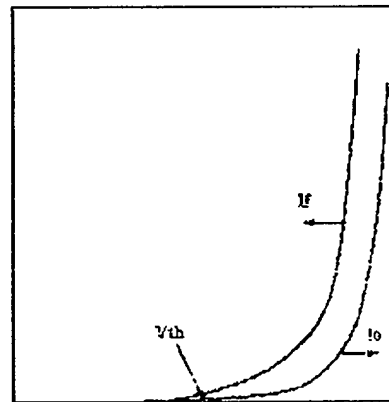


【図19】



【図24】

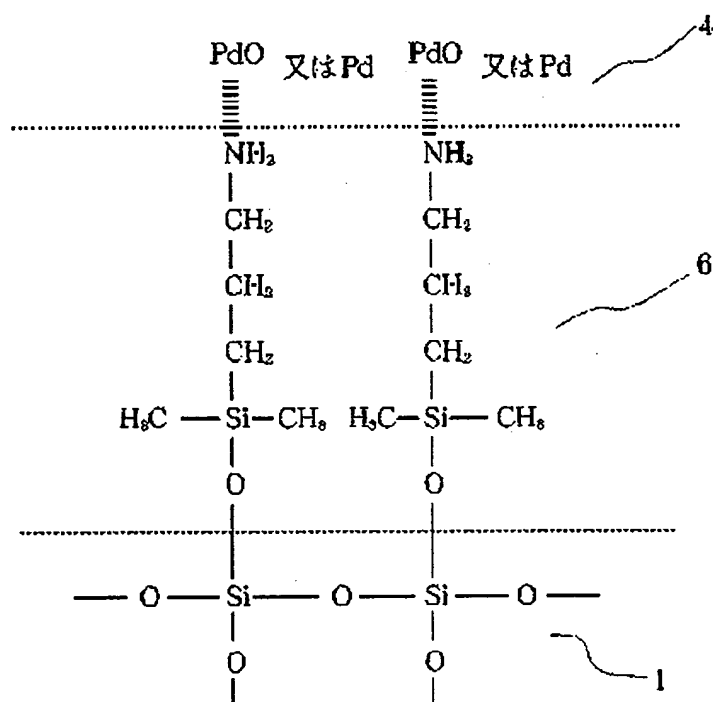
電子電流  $I_f$



漏出電流  $I_0$

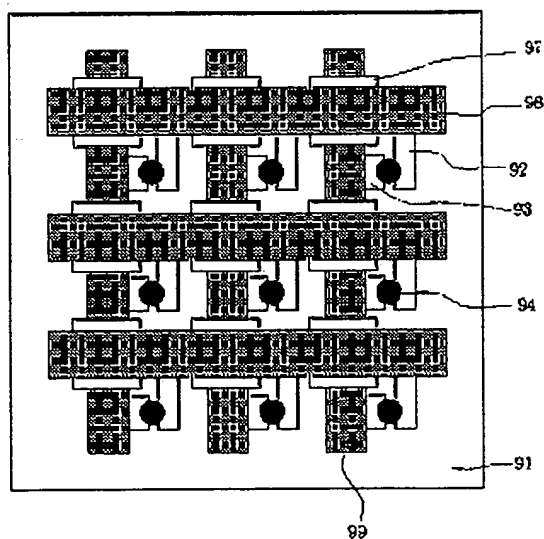
電子電流  $I_f$

【図20】

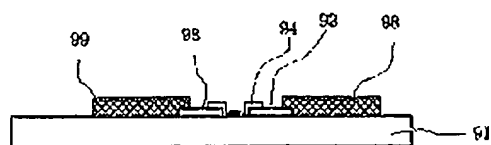


【図22】

(a)



(b)



## フロントページの続き

(72)発明者 重岡 和也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 山野辺 正人  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 手島 隆行  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 吉岡 利文  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**